NN31545.1932

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

ICW Nota 1932
december 1988

nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen

BIOLOGISCHE REINIGING VAN GROND VERVUILD MET PENTACHLOORFENOL VOLGENS DE LANDFARMING-METHODE

- voortgangsrapportage eerste onderzoeksjaar -

A.J. Verschoor, F.N. Scheffer,
ir. E.A.J.M. v.d. Bogaard en dr. J. Hoeks

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS
0000 0442 1208

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.
Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.
Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

2 MAART 1989

ISN 280310 *

REFERAAT

Verschoor, A.J. & F.N. Scheffer, E.A.J.M. van den Bogaard & J. Hoeks (Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen): BIOLOGISCHE REINIGING VAN GROND, VERONTREINIGD MET PENTACHLOORFENOL, VOLGENS DE LANDFARMING-METHODE. Voortgangsrapportage eerste onderzoeksjaar. December 1988. 45 pp., 16 tab., 17 fig., 14 bijl., 49 ref.

Grond verontreinigd met Pentachloorfenol (PCP) in een concentratie van ca. 100 mg/kg, werd gebruikt als test-case om inzicht te krijgen in de mogelijkheid van biologische reiniging van bodems, verontreinigd met gechloreerde koolwaterstoffen, volgens de landfarming-methode. Het onderzoek werd uitgevoerd op semi-praktijkschaal (in lysimeters), ondersteund door laboratoriumonderzoek met dezelfde grond. In één groeiseizoen bleek 80% van de PCP microbiologisch afgebroken te zijn. Uitspoeling van PCP was gering (0.2 tot 0.6 µg/l). In deze niet te zware grond kon onder landfarming-condities de PCP-concentratie door biologische afbraak worden teruggebracht tot beduidend lagere concentraties. Daarbij boden maatregelen als bewerken, bemesten en composteren echter niet meer effect dan wat in de basisopstelling van de landfarmingstechniek (de referentie-opstelling van het onderzoek, zonder specifieke maatregelen; enkel uitspreiden in een laagdikte van ca. 40 cm, lucht- en watertoegankelijk houden) al door afbraak plaatsvond. De PCP-afbraak stagneerde bij een concentratie van 15 à 20 mg/kg. Uit kolom- en schudproeven bleek de residu-concentratie zeer sterk gebonden aan de grond en slecht beschikbaar voor de PCP-afbrekende bacteriën. Na één "groeiseizoen" is de bereikte concentratie van 15 à 20 mg/kg echter nog steeds hoger dan de C-toetsingswaarde van 5 mg/kg.

VOORWOORD

Dit rapport is het eerste voortgangsverslag van onderzoek naar de mogelijkheid van biologische reiniging van grond, verontreinigd met gechloreerde koolwaterstoffen, volgens de landfarming-methode. In dit verslag wordt gerapporteerd over de opgedane onderzoekservaringen met pentachloorfenol als gechloreerde verontreinigende verbinding.

De uitvoering van het onderzoek, alsmede de rapportage, heeft voor een groot deel gestalte gekregen door de inzet van Anja Verschoor en Frank Scheffer, studenten Bodemhygiene van de Landbouwuniversiteit, die in het kader van hun doctoraalonderzoek op het ICW hebben meegewerkt aan dit project. Ondersteuning werd gegeven door Marcel Pennings en Joop Harmsen, collega's van het waterkwaliteitslaboratorium van het ICW.

Dit onderzoek heeft nieuwe vragen en problemen opgeroepen, die nader onderzoek verdienen. Het project wordt daarom voortgezet, in de vorm van (semi-praktijk-)veld-onderzoek en ondersteunend laboratoriumonderzoek. Resultaten zullen in voortgangsverslagen worden gerapporteerd. Een en ander zal dan plaatsvinden onder de vlag van de hoofdafdeling Milieubescherming van het Staring Centrum.

Enrico van den Bogaard
Wageningen, december 1988

NOTA 1932

I N H O U D

	blz.
REFERAAT	i
VOORWOORD	ii
SAMENVATTING	1
1. INLEIDING	2
1.1. Onderzoekskader en algemene probleemstelling	2
1.2. Pentachloorfenol-verontreiniging als onderzoeksobject	4
1.3. Doelstelling en wijze van onderzoek	6
2. HET GEDRAG VAN PCP IN HET MILIEU	8
2.1. Fysische en chemische eigenschappen van PCP	8
2.2. Verspreiding van PCP	9
2.3. Toxiciteit van PCP	14
3. SANERINGSMETHODEN	15
4. MATERIAAL EN METHODE	17
4.1. Inleiding	17
4.2. Lysimeter-experimenten	17
4.3. Laboratorium-experimenten	19
4.4. Analyse van PCP in grond- en watermonsters	22
5. RESULTATEN EN DISCUSSIE	26
5.1. Afbraak van PCP in de lysimeters	26
5.2. Invloed van milieuomstandigheden op de afbraak van PCP in de grond	29
5.3. Modellering van de PCP-afbraak in de lysimeters	33
5.4. Kd-waarden in steriele grondsuspensies	34
5.5. De beschikbaarheid van PCP in de grond	37
5.6. Desorptiekinetiek	38
5.7. Groei van bacterien op PCP uit de verontreinigde grond	40
6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	43
6.1. Conclusies	43
6.2. Aanbevelingen	43
LITERATUUR	45
OVERZICHT FIGUREN EN TABELLEN	48
BIJLAGEN	49
	54

SAMENVATTING

Dit rapport doet verslag van een orienterend onderzoek naar de mogelijkheid om bodems, verontreinigd met gechloreerde koolwaterstoffen, te reinigen volgens de "landfarming-methode". Landfarming is een biologische reinigingstechniek die o.a. bij de sanering van met olie vervuilde grond reeds bemoedigende resultaten heeft opgeleverd.

In het onderzoek is gebruik gemaakt van grond, die verontreinigd was met Pentachloorfenol (PCP). PCP is een milieuvreemde, toxische stof die tot zeer recente datum velerlei toepassingen kende, waaronder als houtconserveringsmiddel. De stof is op uiteenlopende wijze in het bodem- (en waterbodem)milieu beland, zodat nu verscheidene locaties verontreinigd zijn met PCP in uiteenlopende concentraties.

In mei 1988 is de verontreinigde grond (ca. 100 mg PCP/kg) in lysimeters aangebracht met een laagdikte van 40 cm. Met de grond zijn verschillende behandelingen c.q. maatregelen uitgevoerd, zoals bewerken, bemesten, composteren, afdekken, en onder water zetten om hun effect op de afbraak te bestuderen. Tot november 1988 is regelmatig de PCP-concentratie in de grond en in het percolaat bepaald m.b.v. gaschromatografie (gebaseerd op de Voorlopige Praktijk Richtlijnen (VPR) voor de analyse van chloorfenolen). Ter ondersteuning en aanvulling van dit semi-praktijk experiment zijn in het laboratorium batch- en kolomexperimenten uitgevoerd.

In de lysimeters bleek zich een bacteriepopulatie te ontwikkelen, die PCP als enige koolstof- en energiebron kon gebruiken en de potentie had PCP te dechloreren. Na een korte aanpassingsfase werd PCP aeroob snel afgebroken. De maatregelen die op de grond waren uitgevoerd, hadden geen effect op de afbraaksnelheid. Behalve in de onder water gezette lysimeter waarbij door anaerobie de afbraak snel stopte, verliep in alle lysimeters de afbraak even snel als in de onbewerkte grond. De PCP-concentratie in de grond daalde in een periode van 4 maanden van ca. 100 tot 20 mg/kg. Het concentratieverloop kon met een eerste-orde reactiemodel worden beschreven. Nadat een PCP-concentratie in grond van 20 mg/kg werd bereikt, stagneerde de afbraak sterk. Begin november bedroeg de concentratie nog 17 mg/kg. Ook in laboratorium-experimenten bleef de afbraak bij ca. 15 mg/kg steken. Deze residu-concentratie bleek te zijn veroorzaakt door een sterke adsorptie van PCP aan de grond, waardoor de beschikbaarheid voor bacterien slecht was. De desorptiesnelheid wordt extra vertraagd doordat de concentratie PCP in het bodemvocht niet daalt beneden de drempelconcentratie voor de bacterien.

Uit steriele schudproeven blijkt dat de Kd-waarde in een grondsuspensie laag is bij hoge PCP-concentraties (Kd=15) en steeds groter wordt naarmate de concentratie dichter in de buurt komt van de residu-concentratie (Kd=150). Daarnaast stijgt de Kd met een afnemende pH en door het toevoegen van compost.

De uitspoeling van PCP uit de aerobe lysimeters was relatief gering (0.2 tot 0.6 µg/l) en bleef onder de C-toetsingswaarde van 1.5 µg/l.

Uit kolomexperimenten blijkt dat de residuconcentratie PCP in de lysimeters voor een deel reversibel gebonden is aan de grond. Het reversibel gebonden PCP desorbeert echter uiterst langzaam van de grond in de kolom.

Hoge concentraties van Pentachloorfenol-verontreiniging (ca. 100 mg/kg) in niet te zware grond, kunnen onder landfarming-condities door biologische afbraak worden teruggebracht tot beduidend lagere concentraties. Daarbij bieden maatregelen als bewerken, bemesten en composteren echter niet meer effect dan wat in de basisopstelling van de landfarmingstechniek (de referentie-situatie, zonder specifieke maatregelen; enkel uitspreiden in laagdikte van ca. 40 cm, lucht- en watertoegankelijk houden) al door afbraak plaatsvindt. Na één "groeiseizoen" is de aldus bereikte concentratie (20 mg/kg) echter nog steeds hoger dan de C-toetsingswaarde van 5 mg/kg. De bedreiging voor het milieu lijkt echter, gezien de sterke binding van het residu aan de grond, na 1 groeiseizoen aanzienlijk afgenomen.

1 INLEIDING

1.1 Onderzoekskader en algemene probleemstelling

Grond die verontreinigd is met 'persistente' gechloreerde koolwaterstoffen geeft specifieke problemen bij de bodemsanering. Veel van deze grond wordt noodgedwongen opgeslagen of gecontroleerd gestort. Het beleid is er echter op gericht saneringstechnieken te ontwikkelen die de grond werkelijk reinigen, en het eindprodukt geschikt maken voor hergebruik (V.R.O.M., 1987).

Uit de probleemverkenning die aan dit onderzoek voorafging (V.D. BOGAARD, 1988) bleek, dat de ontwikkeling van microbiologische technieken de meeste perspectieven biedt voor de sanering van verontreinigingen met gechloreerde koolwaterstoffen.
Ook vanuit het milieu- en onderzoeksbeleid wordt gepleit voor de ontwikkeling van dergelijke reinigingstechnieken (zie o.a. VISSCHER & RULKENS, 1985 en N.R.L.O. 1986).

Voor de meeste gechloreerde koolwaterstoffen is nog nauwelijks bekend hoe deze stoffen in de bodem biologisch zijn af te breken. Wel zijn er aanwijzingen dat dit mogelijk is onder specifieke (milieu)-omstandigheden. Voor een inventariserend overzicht wordt verwezen naar DOELMAN et al. (1987).

Vele vragen betreffende de optimalisatie van de bepalende milieufactoren zijn dus nog onbeantwoord. Onderhavig onderzoek, dat vooral praktisch is gericht, beoogt hier meer klaarheid in te brengen om zo tot beter inzicht te komen in de haalbaarheid van een operationele microbiologische bodemsaneringstechniek voor bodems verontreinigd met 'persistente' gechloreerde koolwaterstoffen.

Dergelijk onderzoek moet voortbouwen op: a. de bestaande kennis, en b. aandachts- c.q. knelpunten zoals die op het moment van voorbereiding van onderzoek ter tafel liggen. Op deze aspecten wordt hierna kort ingegaan.

Ad a. Bestaande kennis over de optimale milieu-omstandigheden waaronder de afbraak van 'persistente' gechloreerde koolwaterstoffen kan plaatsvinden, is nog maar gering in omvang - in tegenstelling tot de kennis en ervaring hieromtrent bij olieverontreinigingen (zie bijv. HOEKS, HARMSEN & PENNINGS, 1988). Naar verwachting wordt het afbraakproces ook voor gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem beinvloed door de volgende nader te bestuderen factoren:
- aanwezigheid van geschikte micro-organismen (adaptatie of enting);
- chemische en fysische struktuur/eigenschappen van de verontreiniging (oplosbaarheid, verdeling door de bodem etc.);
- milieu-omstandigheden (zoals: zuurstofhuishouding, vochtgehalte, temperatuur, nutrientenvoorziening, remstoffen, pH, organische stofgehalte en andere bodemeigenschappen).

Ad b. Aandachts- en knelpunten. Door SOCZÓ et al. (1986) is het belang van de ontwikkeling van microbiologische reinigingstechnieken voor organische verontreinigingen in meer algemene zin aangegeven. Evaluatie van de tot dan toe lopende onderzoeken leverde een aantal aandachts- en knelpunten op (die inmiddels deels in onderzoeks zijn

genomen). Deze algemene knelpunten zijn in principe ook van toepassing op onderzoek naar de microbiologische sanering van grond verontreinigd met gechloreerde koolwaterstoffen. Volgens SOCZÓ et al. (1986) zijn de voornaamste knelpunten:

- Het vinden van geschikte lokaties voor het opzetten van proeven, en voor het zoeken van de meest geschikte verontreinigde grond om onderzoek te doen.
- Gebrek aan een snel en goedkoop vooronderzoek waarmee indicatieve gegevens kunnen worden verkregen m.b.t. het verloop van het afbraakproces (inmiddels is een bio-afbreekbaarheidstoets in ontwikkeling bij TNO).
- Behoefte aan een evaluatie van methoden om bodemkundige en procestechnische parameters tijdens vooronderzoek te kunnen bepalen, teneinde een gerichte keuze te kunnen maken m.b.t. de toe te passen methoden.
- Gebrek aan betrouwbare, uniforme analysemethoden die essentieel zijn voor de evaluatie en vergelijkbaarheid van onderzoeksresultaten. Een belangrijke aanzet wordt inmiddels gegeven door de OVERLEGGROEP KWALITEITSSTANDAARD BODEMONDERZOEK (1988).
- Problemen bij vergelijkbaarheid van resultaten bij sanering van 'oude' en (in het lab en/of veld) gesimuleerde verontreinigingen; in algemene zin: de koppeling tussen laboratorium- en veldonderzoek m.b.t. de ontwikkeling van technieken verdient meer aandacht.
- Te weinig gegevens beschikbaar m.b.t. de totale stofbalans bij sanering, waarbij afbraak en eventuele emissie naar andere compartimenten (uitspoeling, verdamping) van zowel de af te breken stoffen, als van (toxische) metabolieten en nutrienten wordt bezien.
- Behoefte aan ontwikkeling van modellen, met als doeleinden:
  - vaststellen van de belangrijkste procesparameters,
  - voorspellen van het verloop van de sanering in de praktijk,
  - evaluatie van op verschillende plaatsen uitgevoerd onderzoek en praktijkresultaten.

Een nadere inventarisatie m.b.t. dit aandachtspunt is recent beschikbaar gekomen (VISSER, 1988).

- Problemen bij het bereiken van een voldoend lage eindconcentratie bij biologische afbraak van gechloreerde koolwaterstoffen.

Tenslotte wordt geconcludeerd dat Nederland beschikt over een beperkte voorsprong op het gebied van toepassingsgerichte research met betrekking tot biotechnologische bodemsanering. Dit betekent, dat er in dit verband nauwelijks beroep kan worden gedaan op kennis en ervaring uit het buitenland. Het volgen van buitenlands onderzoek blijft echter raadzaam.

Het voorgestane ICW-onderzoek beoogt feitelijk om de 'black-box'-voorstelling van zaken, zoals weergegeven in fig. 1.1, uiteindelijk 'witter' te maken.

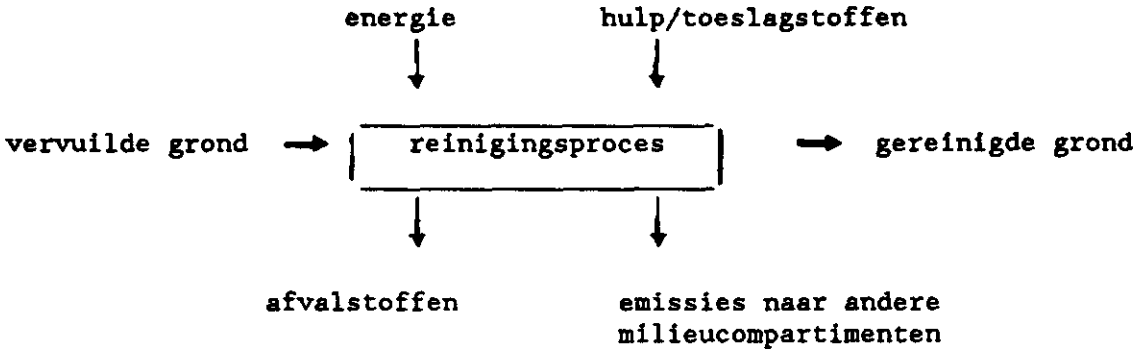


Fig. 1.1 Schematische voorstelling reinigingsproces
(V.D. BOGAARD, 1988)

Gekozen is voor gecombineerd onderzoek onder veld- en laboratoriumomstandigheden aan een zavelgrond die verontreinigd is met Pentachloorfenol (afkomstig van een tijdelijke opslagplaats voor verontreinigde grond). Getracht wordt deze onderzoekskeuze te onderbouwen in relatie tot de in de geciteerde evaluatie (SOCZÓ et al., 1986) genoemde knelpunten c.q. onderzoeksvragen. Hiertoe zijn uit deze knelpunten een aantal min of meer pragmatische randvoorwaarden afgeleid:

1. De te kiezen combinatie(s) van gechloreerde koolwaterstof(fen) en bodem moet(en) representatief zijn voor praktijksituaties en als een bedreiging worden gezien voor mens en/of milieu.

2. Er moet een geschikte en veilige veldonderzoekslokatie en -opstelling voorhanden zijn.

3. De stoffen mogen niet vluchtig zijn.

4. De te kiezen gechloreerde koolwaterstof(fen) moet(en) op laboratoriumschaal al zijn bewezen afbreekbaar te zijn.

5. De afbraakroutes van de te kiezen stof(fen) moet(en) voldoende bekend zijn en ecotoxicologisch aanvaardbaar voor onderzoek onder veld-omstandigheden.

6. De bij de afbraak betrokken micro-organismen moeten in principe bekend en (eventueel) beschikbaar voor enting.

7. De rol van de naar verwachting meest relevante factoren voor het afbraakproces moet onder veld-omstandigheden kunnen worden onderzocht.

8. De naar verwachting voor het afbraakproces meest relevante eigenschappen van de stof(fen) en van het bodemmilieu moeten voldoende bekend zijn.

10. De stof(fen) moet(en) op voldoende nauwkeurige wijze bemonsterbaar en analyseerbaar zijn.

De mate waarin aan deze randvoorwaarden kan worden voldaan, zal impliciet worden toegelicht in de volgende hoofdstukken. Zoals te verwachten bij wetenschappelijk onderzoek, is dit enerzijds deels vooraf in te schatten of te beantwoorden uit relevante literatuur. Anderzijds zal dit echter pas kunnen blijken gedurende de daadwerkelijke uitvoering van het laboratorium- en veldonderzoek.

1.2 Pentachloorfenol-verontreiniging als onderzoeksobject

Pentachloorfenol (PCP) is een tamelijk persistente, milieuvreemde stof die behoort tot de groep van de gechloreerde aromaten. PCP wordt/werd in Nederland vooral toegepast als houtconserveringsmiddel. Daarnaast speelt PCP een rol in diverse industriele procesbehandelingen, in de landbouw en particuliere huishoudens, vanwege haar brede werkingsspectrum als pesticide. Door de wereldgezondheidsorganisatie werd de wereldproduktie van PCP geschat op 30.000 ton per jaar (WHO, 1987).

Door het brede gebruik en al dan niet bewuste lozingen van PCP (bijv. als neven- of restprodukt) door uiteenlopende bedrijfstakken, is de verontreiniging door PCP van met name de bodem en de waterbodem omvangrijk te noemen, en te karakteriseren in alle categorieen van 'diffuus' tot 'puntverontreiniging' (zie o.a. (V.D. BOGAARD, 1988) en RESOURCES PLANNING CONSULTANTS, 1988).

In verschillende landen wordt recent getracht het PCP-gebruik in de landbouw en huishoudelijke toepassingen, te beperken. In Nederland mag PCP o.a. niet meer gebruikt worden voor hout bestemd voor woon- en verblijfsruimten (RESOURCES PLANNING CONSULTANTS, 1988) en vanaf 1 januari 1989 ook niet meer als bestrijdingsmiddel in de champignonteelt (Trouw, 21-9-1988).

PCP staat op de "zwarte lijst water" (TWEEDE KAMER, 1985), hetgeen inhoudt dat deze stof, op grond van zijn toxiciteit, persistentie, bio-accumulatie en accumulatie in de bodem, zo gevaarlijk wordt geacht dat gestreefd wordt naar een nul-emissie (ook op EG-niveau). Dit zou bereikt moeten worden door directe en maximale zuivering en/of bestrijding van afvalstromen aan de bron. Tevens staat PCP op de lijst van voor de Nederlandse milieusituatie meest prioritaire stoffen. Het beleid is gericht op een vermindering van de emissie van prioritaire stoffen tot beneden de (vooraf vastgestelde) emissie- en blootstellingsnormen.

Naast vele plaatsen met een diffuse en lagere verontreinigingsgraad is er in Nederland een aantal locaties waar de grond dusdanig verontreinigd is met PCP, dat de indicatieve richtwaarden B en C uit de Leidraad Bodemsanering (V.R.O.M. 1983) (tabel 1.1) ruim zijn overschreden.

Bij de verwerking/sanering van deze vervuilde grond zijn tot nu toe voornamelijk gecontroleerd storten en verbranden als methoden toegepast. Aan deze methoden kleven belangrijke bezwaren, die het onderzoek naar alternatieve methoden lonend maken, zoals is uiteengezet in paragraaf 1.1. Vanwege de bemoedigende resultaten van onderzoek naar de mogelijkheden van "landfarming" als saneringstechniek voor met olie verontreinigde bodems (zie HOEKS et al., 1988) ligt het voor de hand om na te gaan of landfarming ook voor de onderhavige met PCP vervuilde grond als saneringsmethode in aanmerking komt.

Tabel 1.1 Indicatieve richtwaarden uit de Leidraad Bodemsanering (V.R.O.M. 1983) voor de concentratie van individuele chloorfenolen in grond en grondwater.

		A	B	C
in grond	(mg/kg)	0.01	0.5	5
grondwater	(µg/l)	0.01	0.3	1.5

De voor dit onderzoek gebruikte, met PCP verontreinigde zavelige grond (samenstelling zie bijlage 1) is afkomstig van een bedrijfsterrein van een timmer- en houtconserveringsfabriek te Leeuwarden. De grond van het bedrijfsterrein is eind 1985 afgegraven. Hiervan is bij gebrek aan bevredigende saneringsmethoden 150 m3 van de vervuilde grond (tot 400 mg/kg) opgeslagen; de rest is afgevoerd naar een gecontroleerde stortplaats. Alleen een sterk verontreinigde fractie (tot 4000 mg/kg) is verbrand bij 1200 oC door Afvalverbranding Rijnmond (A.V.R.). De grond bevatte ook polychloordibenzofuranen en -dioxines, uitgezonderd het zeer toxische 2,3,7,8-TCDD (tetrachloordibenzodioxine). De concentraties van deze verbindingen bleven echter ver onder de saneringsnorm van 1 ppb (Oranjewoud, 1984).

In de tijd tussen afgraving (eind 1985) en het gebruik van de grond in dit onderzoeksproject (mei 1988) is de grond steeds goed afgedekt en ingepakt geweest; eerst in afgedekte containers, vervolgens op de tijdelijke opslagplaats van de provincie Friesland (OUDEGA, prov. Friesland, pers. med). Uit proeven die destijds met deze grond zijn uitgevoerd, bleek dat de grond gedurende de opslag vrijwel steriel was (DE KREUK & MUTTZALL, 1988).

1.3 Doelstelling en wijze van onderzoek

In onderzoek is getracht om, door middel van veldonderzoek en aanvullende/ondersteunende laboratoriumexperimenten, een uitspraak te kunnen doen omtrent de practische toepasbaarheid van "landfarming" voor met PCP verontreinigde grond. Deze doelstelling is gespecificeerd in een aantal onderzoeksvragen:

1. Welke milieufactoren zijn van invloed op de afbraak van PCP en kunnen deze door "landfarming" geoptimaliseerd worden? (onder afbraak van PCP wordt verstaan: de omzetting van PCP in tussenprodukten en/of eindprodukten)
2. Indien afbraak optreedt, is deze te beschrijven met een (eenvoudig) wiskundig model?
3. Is met PCP verontreinigde grond via "landfarming" te reinigen tot een grond met PCP-concentraties lager dan de C- de B- of zelfs de A-richtwaarde? Het bereiken van de A-richtwaarde is voorlopig de referentiewaarde voor een multifunktioneel hergebruik van de grond. (V.T.C.B.,1986).
4. Hoe hangt het sorptie-evenwicht van PCP samen met de beschikbaarheid voor micro-organismen en uitspoeling naar het grondwater?

Het onderzoek is, na voorbereidende literatuurstudie, uitgevoerd op laboratorium- en semi-praktijkschaal. Voor het semi-praktijk-onderzoek zijn lysimeters gebruikt. In deze lysimeters is verontreinigde grond aangebracht, waarin de PCP-concentratie gedurende een groeiseizoen is gevolgd. De grond is aan verschillende behandelingen onderworpen die van invloed werden geacht op het afbraakproces, zoals bewerken, bemesten en compost toevoegen. De eventuele uitspoeling van PCP is gemeten o.a. door analyse van PCP in het percolaat.

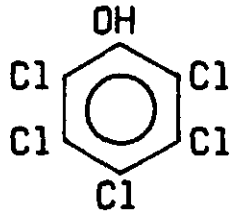
Het laboratoriumonderzoek bestond uit batch- en kolomexperimenten. Alle laboratoriumexperimenten zijn uitgevoerd met verontreinigde grond van dezelfde herkomst als die in het veldonderzoek. Met schudproeven is het sorptie-evenwicht van PCP bepaald. Bovendien zijn verschillende milieufactoren ook op lab-schaal getest. In batches is een bacteriecultuur opgehoopt die vervolgens is gebruikt als entmateriaal in andere schudproeven. Uit kolomexperimenten is de desorptiekinetiek bepaald.

Relevante gegevens, voortkomend uit literatuuronderzoek, zijn te vinden in de hoofdstukken 2 en 3. In de hoofdstukken 4 en 5 is verslag gedaan van het veld- en laboratoriumonderzoek. Conclusies en aanbevelingen zijn weergegeven in hoofdstuk 6.

2 HET GEDRAG VAN PCP IN HET MILIEU

2.1 Fysische en chemische eigenschappen van PCP

PCP (figuur 2.1) behoort tot de groep van de gehalogeneerde aromaten.



Figuur 2.1 Structuurformule van pentachloorfenol (PCP)

Technisch PCP bevat afhankelijk van de productiemethode vele verontreinigingen waaronder lagere chloorfenolen (max. 14%), polychloordibenzodioxinen (PCDD's, max. 0.3%) en polychloordibenzofuranen (PCDF's, max. 0.1%). (WHO, 1987)

Zoals in tabel 2.1 is te zien, is PCP een zwak zuur met een lipofiel/polair karakter.

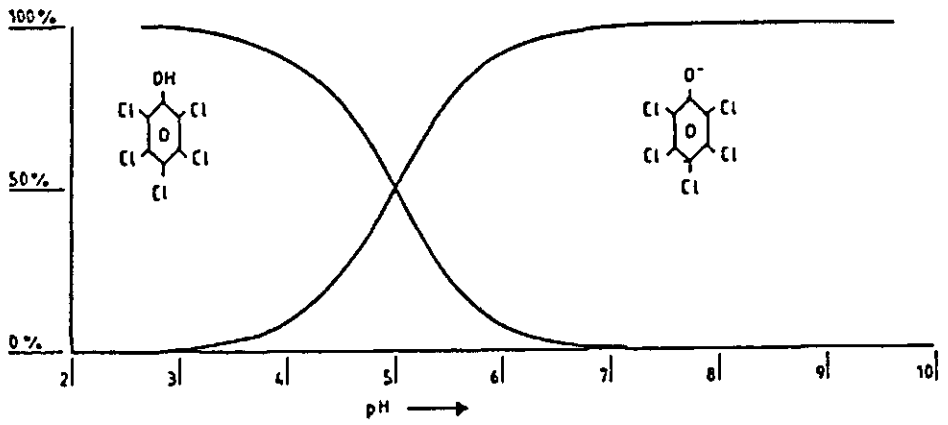
Tabel 2.1 Enkele fysische eigenschappen van PCP (WHO, 1987 en VERSCHUEREN, 1983)

verschijningsvorm	wit kristallijn	
kookpunt	310	oC
smeltpunt	188-191	oC
mol. gewicht	266.4	g/mol
dichtheid	1.98	kg/dm3
dampspanning	0.00011 mm (20 oC)	
zuurconstante (pKa)	4.7	
verd.coëff (log(Kow))	3.32 (bij pH=7.2)	

De oplosbaarheid van PCP is sterk afhankelijk van de pH (tabel 2.2). Aan de hand van de Ka-waarde (zuurconstante) is deze sterke pH-afhankelijkheid te verklaren. Bij een toenemende pH neemt de fractie PCP die gedissocieerd is en dus de oplosbaarheid toe (figuur 2.2). Het veel gebruikte natriumzout van PCP, Na-PCP, lost dan ook makkelijk op.

Tabel 2.2 De oplosbaarheid (S) van PCP in water in afhankelijkheid van de temperatuur en de pH (WHO, 1987). De verdelingscoefficiënt tussen octanol en water (Kow) is berekend uit de oplosbaarheid volgens: log Kow = 4.5 - 0.75xlogS (VERSCHUEREN, 1983), waarbij S in mg/l.

temp.	pH	S in water (mg/l)	log Kow
0 C	5	5	3.98
20 C	5	14	3.64
20 C	7	2000	2.02
20 C	10	15000	1.37



Figuur 2.2 De verdeling van ongedissocieerd PCP en gedissocieerd PCP (fenolaat) als functie van de pH (LAGAS et al., 1986).

2.2 Verspreiding van PCP

Vier factoren, die onderling samenhangen, kunnen van grote invloed zijn op de verspreiding van chemische verbindingen in bodem, water en lucht. Hieronder wordt aangegeven in welke mate deze factoren van belang zijn voor het gedrag van PCP in het bodemsysteem:

1. vervluchtiging
2. adsorptie/desorptie en neerslaan/oplossen
3. afbraak
4. uitspoeling

ad 1. VERVLUCHTIGING lijkt een geringe rol in het gedrag van PCP in de bodem te spelen. Vervluchtiging wordt in de eerste plaats bepaald door de dampspanningsconstante, een stofeigenschap (in tabel 2.3), en is verder afhankelijk van temperatuur, pH, gradient en bodemeigenschappen zoals poriënvolume en vochtgehalte.

MURTHY et al. (1979) stelden een vervluchtiging vast van 0.5% van de toegevoegde hoeveelheid PCP. In onderzoek van VALO & SALKINOJA-SALONEN (1986) bleek maximaal 1.5% van een mengsel van gechloreerde fenolen te vervluchtigen, terwijl BAKER & MAYFIELD (1980) geen vervluchtiging van fenol, MCP, DCP, TCP, 2,3,4,5-TeCP en PCP konden waarnemen. Uitgaande van deze gegevens leek het ons niet zinvol hier verder onderzoek aan te doen en vervluchtiging van PCP als verwaarloosbaar te veronderstellen.

Tabel 2.3 Dampspanningsconstanten (mm Hg) van enkele bestrijdingsmiddelen en organische oplosmiddelen bij 20 oC. (VERSCHUEREN, 1983)

n-hexaan	120
benzeen	76
PCP	1.1 x 10-4
aldrin	2.3 x 10-5
atrazine	3 x 10-7

ad 2. ADSORPTIE/PRECIPITATIE-processen kunnen de verspreiding van PCP sterk vertragen. PCP kan adsorberen aan kleimineralen, Fe- en Al-oxiden en hydroxiden en vooral aan organische stof (ISAACSON & FRINK, 1984; SCHELLENBERG et al., 1984; CHOI & AOMINE, 1974a en b, LAGAS et al., 1986). De mate van adsorptie/precipitatie bepaalt de beschikbaarheid van PCP voor chemische en biologische processen in de bodem. Een sterke adsorptie vertraagt in het algemeen de degradatie maar vermindert tevens de biocide werking van PCP (CHOI & AOMINE, 1972).

Adsorptie/desorptie (=sorptie) is sterk afhankelijk van bodemeigenschappen als pH en organisch stofgehalte. Verder spelen ook vochtgehalte, ionsterkte van de bodemoplossing, temperatuur, CEC, soort organische stof en hoeveelheid en type metaaloxiden en -hydroxiden een rol. De concentratie PCP en stofeigenschappen zoals de wateroplosbaarheid S (tabel 2.2), Kow en pKa (tabel 2.1) zijn ook belangrijke factoren die de sorptie bepalen.

PCP komt bij pH's van 6-8 voor als anion en dus moet fenolaat-adsorptie in beschouwing worden genomen. Adsorptie aan kleimineralen zal gering zijn omdat het kleioppervlak voornamelijk negatief geladen is. Vooral Fe- en Al-oxiden en hydroxiden kunnen een grote rol spelen bij de anion-adsorptie afhankelijk van hun gehaltes in de grond (BOLT, 1982). Ook kunnen ionparen of ongeladen complexen van fenolaat met metaalionen gebonden worden door organische stof in de bodem (SCHELLENBERG et al., 1984).

Bij adsorptie kunnen verschillende bindingskrachten een rol spelen: van der Waals krachten (ion, dipool en London interacties), electrostatische krachten, waterstofbruggen, hydrofobe binding, en chemische binding. De adsorptie die door deze krachten ontstaat verschilt in mate van reversibiliteit en pH-afhankelijkheid. Als PCP irreversibel gebonden wordt is zij in principe niet meer biologisch beschikbaar. Van der Waals krachten zijn relatief reversibel en chemisorptie is relatief irreversibel.

De contacttijd tussen grond en PCP is van grote invloed op de bindingssterkte van PCP. Zo is aan organische stof in eerste instantie een relatief reversibele binding mogelijk. Na zekere tijd zou PCP ingebouwd kunnen worden in humusstrukturen en is dan te beschouwen als gebonden residu (SCHNITZER, 1978).

De mate van precipitatie van PCP in de bodem is afhankelijk van bodemeigenschappen, de concentratie PCP en de manier van toedienen aan de bodem. Deze factoren bepalen de verdeling van PCP over neergeslagen en geadsorbeerd PCP.

De verdelingscoëfficient Kd geeft een indruk van de mate waarin een stof adsorbeert aan de grond. De Kd-waarde van PCP voor een verontreinigde grond kan worden weergegeven als:

Kd(l/kg) = conc. PCP in grond(mg/kg d.s.) / conc. PCP in water(mg/l)

Het is mogelijk een theoretische Kd-waarde van PCP voor de verontreinigde grond te berekenen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de volgende formules:

* Kd = Foc x Koc
* logKoc = A x logKow + B
* logKow = 4.5 - 0.75logS

Hierbij is Foc = fractie organisch koolstof, Koc = verdelings coeff. voor organisch koolstof, S = oplosbaarheid (mg/l). A en B zijn eigenschappen van de stofgroep waarin PCP valt. SCHELLENBERG et al. (1984) stelden voor chloorfenolen vast dat A = 0.82 en B = 0.02. Bij een oplosbaarheid van 2000 mg/l (pH=7, T=20 oC) is logKow = 2.024. Dan is logKoc = 1.68. Met gegevens uit tabel 2.2 en bijlage 1 (Foc = 0.58 x 0.027) levert dit een theoretische Kd-waarde op van 0.75.

Deze berekening is gebaseerd op bepaalde aannamen, zoals een apolair/hydrofoob en neutraal karakter van de stof. PCP is echter polair en bij een pH van 7 voornamelijk in geioniseerde vorm aanwezig. Het is daarom onwaarschijnlijk dat de theoretische Kd de juiste waarde aangeeft.

Een schatting van de Kd op basis van de molecuulstructuur van PCP leverde een waarde op van 0.09 (SABLJIC, 1987). Ook deze methode houdt geen rekening met het aandeel van fenolaat in de totale adsorptie.

Experimentele bepalingen van de Kd kunnen een overschatting geven omdat voor de PCP-concentratie in grond geen onderscheid gemaakt kan worden tussen geadsorbeerd en geprecipiteerd PCP. Onderschatting van de Kd is ook mogelijk indien PCP in de waterfase is geadsorbeerd aan opgeloste organische stof (zie Madhun et al., 1986).

ad 3. AFBRAAK kan worden opgedeeld in chemische en microbiologische afbraakprocessen.

Chemische afbraak lijkt zich te beperken tot:

- fotolyse, waarbij volledige afbraak (mineralisatie) kan plaatsvinden. Fotolyse kan echter alleen een significant verlies van PCP veroorzaken uit oppervlaktewater omdat hier zonnestraling binnen kan dringen (BAKER & MAYFIELD, 1980; WONG & CROSBY, 1981);
- auto-oxidatie, wat kan leiden tot vorming van gekleurde complexen zoals quinonen, waarbij het oppervlak van kleimineralen als katalysator optreedt (HELLING, 1972 geciteerd door BAKER & MAYFIELD, 1980).
- oxidatie door metaalionen zoals ijzer en mangaan (RINEHART, 1973 geciteerd door BAKER & MAYFIELD, 1980).

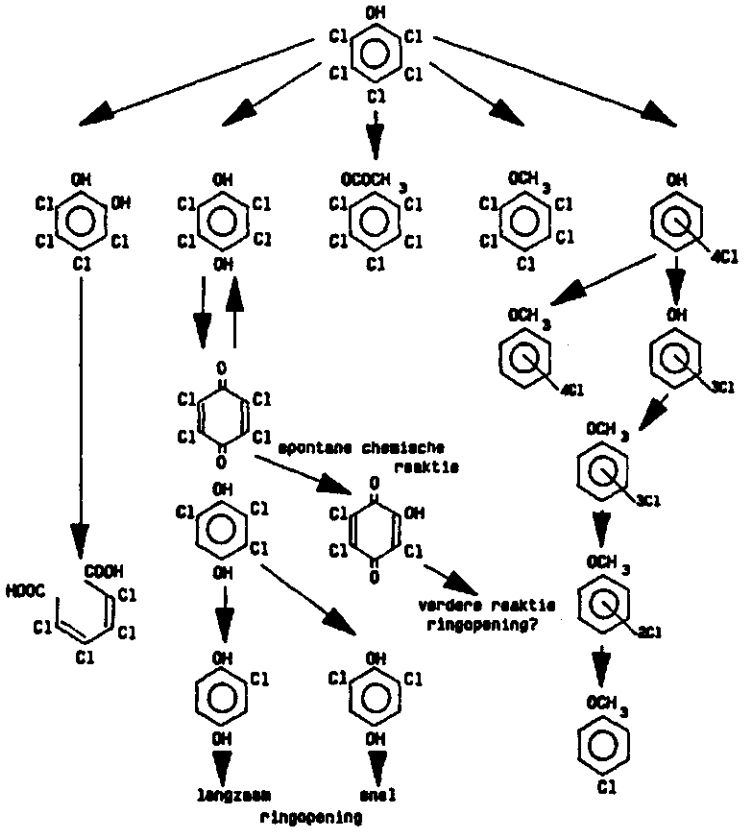
Microbiologische afbraak van PCP (figuur 2.3) kan worden uitgevoerd door enkele schimmels en vele bacteriën (zie tabel 2.4). Mineralisatie wordt hierbij regelmatig aangetoond, waarbij PCP al dan niet als enige C-bron voor de microbiële groei dient.

Tabel 2.4 Micro-organismen die in staat zijn om PCP af te breken.

micro-organisme	referentie
Arthrobacter	EDGEHILL & FINN (1983)
Rhodococcus chlorophenolicus	APAJALAHTI & SAKINOJA-SALONEN (1986)
Pseudomonas sp.	TREVORS (1982)
Penicillium sp.	CURTIS et al. (1972)
Flavobacterium sp.	SABER & CRAWFORD (1985)
Trichoderma sp.	CSERJESI (1967)
Alcaligenes sp.	ROTT, NITZ & KORTE (1979)
Azotobacter sp.	,,
Cytophaga johnsonae	,,
Coryneform bacterien	,,

De belangrijkste metabole omzettingen van PCP zijn (figuur 2.3):
- methylering tot pentachlooranisol (MURTHY et al., 1979: IDE et al., 1972);
- acetylering tot pentachloorfenol acetaat (ROTT, NITZ & KORTE, 1979);
- reductieve dechlorering tot tetrachloorfenolen (MURTHY et al., 1979);
- hydroxylering tot tot tetrachloordihydroxybenzenen (SUZUKI, 1977).

Afhankelijk van de eerste stap(pen) kan in principe verdere afbraak plaatsvinden tot CO2 en H2O.



Figuur 2.3 Mogelijke microbiële afbraakroutes van PCP (WHO, 1987)

De afbraak van PCP is afhankelijk van de aanwezigheid van een geschikte microflora, de concentratie PCP (te hoge en te lage concentraties kunnen de afbraak remmen) en verschillende milieuomstandigheden zoals pH, zuurstof, temperatuur, voedingsstoffen, etc. (zie tabel 2.5). In zure grond is PCP vanwege zijn lage oplosbaarheid biologisch minder aktief en meer persistent dan in neutrale grond.

Milieufactor	Niveau	Maatregel
zuurstofhuishouding		aeroob: beluchten, ploegen, mengen, nitraat toedienen anaeroob: bevloeien, afsluiten
nutrientenbalans	beperkt aanwezig	bemesten met organische mest of kunstmest; evt. agrarisch afval bijmengen
biomassa	gering	actief slib, geadapteerde micro-organismen of laboratorium-cultures toedienen
temperatuur	laag	verwarmen tot 10-30°C, behandeling in groeiseizoen uitvoeren (zomer)
vochtgehalte	laag/hoog	irrigatie of drainage
pH	laag/hoog	verhogen cq. verlagen tot 6-8
inhibitoren	hoog	biodegradatie minder geschikt, evt. resistente micro-organismen toevoegen of inhibitoren neutraliseren
beschikbaarheid van de verontreiniging	slecht	homogeniseren van grond met aanwezige verontreinigingscomponenten

Tabel 2.5 Overzicht van milieufactoren die microbiologische omzettingen kunnen beïnvloeden en maatregelen ter optimalisatie daarvan (naar Zewald, 1986)

PCP kan zowel aeroob als anaeroob worden afgebroken. Hierbij lijkt in de meeste gevallen de afbraak het snelst te verlopen onder aerobe omstandigheden (KUWATSUKA & IGARASHI, 1975; BAKER & MAYFIELD, 1980; SMITH & NOVAK, 1987).
Dit suggereert dat de oxidatieve afbraakroute het voornaamste mechanisme voor PCP afbraak is. Mineralisatie van PCP is onder anaerobe omstandigheden nog niet geconstateerd. In zulke gevallen is reductieve dechlorering het belangrijkste mechanisme waarbij lager gechloreerde fenolen (TeCP's, TCP's en DCP's) worden opgehoopt. In enkele gevallen kan het vluchtige pentachlooranisol (PCA) gevormd worden (MURTHY et al.,1979; IDE et al, 1972).

VALO & SALKINOJA-SALONEN (1986) vonden dat in een zomerseizoen (T=16 oC) 80% van de PCP (Co = 200-300 mg/kg) door microbiële afbraak uit de grond verdwenen was. Een halfwaardetijd van 25-50 dagen is waargenomen en de resterende concentratie (residu) was 15-30 mg/kg. In een veldexperiment entten EDGEHILL & FINN (1983) grond in dit concentratiegebied (24 mg/kg) met een Arthrobacterstam en vonden een verdubbeling van de afbraaksnelheid. Over de overlevingskansen van een geënte bacterie-culture in de veldsituatie lopen de meningen uiteen. Oorzaken voor een mogelijk falen van de enting kunnen zijn:
- PCP-concentratie in het veld is te laag om groei van de geënte micro-organismen te stimuleren;
- het milieu bevat stoffen die remmend werken op de groei en/of aktiviteit van de geënte micro-organismen;

- de geënte micro-organismen vallen ten prooi aan predatoren zoals protozoa;
- de micro-organismen gebruiken bij voorkeur een andere organische stof uit het milieu;
- het organisme is niet in staat zich via poriën naar de plaats te bewegen waar PCP aanwezig is.

(GOLDSTEIN, MALLORY & ALEXANDER, 1985)

ad 4. UITSPOELING van PCP uit de grond is in de eerste plaats afhankelijk van de adsorptie/neerslag en afbraak van PCP in de grond. Daarnaast spelen het neerslagoverschot en bodemeigenschappen zoals waterdoorlatendheid, vochtgehalte en poriënvolume een rol bij de mate van uitspoeling.

2.3 Toxiciteit.

PCP en zijn verontreinigingen (in 'technisch' PCP) zijn bedreigend voor de gezondheid. PCP wordt namelijk snel in het lichaam opgenomen via de huid, longen en maagdarmkanaal. Bij mensen die werken met PCP of in een ruimte verblijven waar PCP aanwezig is, kunnen onder meer de volgende symptomen optreden: chlooracne, huid-irritatie, ademhalingsziekten, aantasting zenuwstelsel, hoofdpijn, zwakheid en mogelijk ook effecten op de lever en het immuunsysteem.

Symptomen die wijzen op acute toxiciteit zijn een gevolg van PCP zelf (RPC, 1988). De sub-chronische effecten worden waarschijnlijk veroorzaakt door de biologische actie van PCDD's en PCDF's.

PCP kan accumuleren in lever en nieren. PCP wordt vooral als vrij PCP maar ook geconjungeerd met glucuron zuur uitgescheiden via urine en faeces.

Er zijn normen en richtwaarden opgesteld zoals de MAC-waarde (Maximaal Aanvaardbare Concentratie) voor blootstelling op de werkplek en de ADI-waarde (Acceptable Daily Intake) als grens voor de hoeveelheid PCP die via voeding door de mens wordt ingenomen (tabel 2.6).

Tabel 2.6 Enkele richtwaarden/normen en organoleptische eigenschappen van PCP (RPC, 1988).

MAC	0.5 mg/m3 (Ned, VS), 0.1 mg/m3 (USSR)
ADI	10 µg/kg.dag (Ned)
geurdrempel in water:	0.86 - 12 mg/l
smaakdrempel in water:	0.03 mg/l

3 SANERINGSMETHODEN

De volgende saneringsmethoden kunnen worden onderscheiden (naar V.R.O.M., 1987):

- isoleren, beheersen
- grondreiniging in situ:
  - thermische technieken
  - microbiologische technieken
  - extractie technieken
- afgraven en storten
- afgraven en definitieve opslag c.q. afvoer naar buitenland
- afgraven en tijdelijke opslag, t.z.t. gevolgd door reiniging
- afgraven en elders reinigen:
  - extractie technieken
  - thermische technieken
  - chemische technieken
  - microbiologische technieken

In de praktijk wordt de keuze tussen reinigen, opslaan of storten van afgegraven grond voornamelijk bepaald door: de aard en concentratie van de verontreiniging, de technische mogelijkheden voor reinigen, de directe gezondheids- en milieurisico's, de kosten en de beschikbare opslag- en stortfaciliteiten.

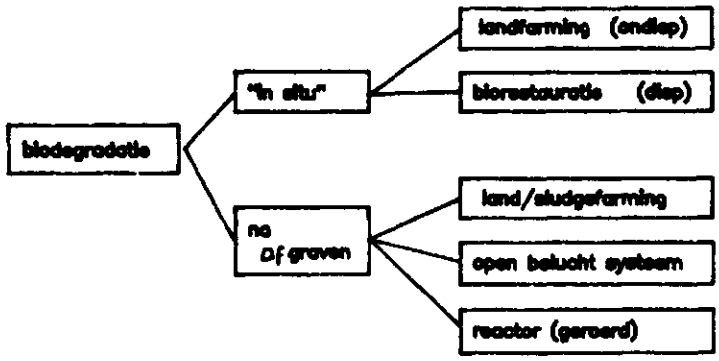
Naarmate het aantal ontdekte verontreinigde locaties steeg, en daar mee ook de totaal benodigde saneringskosten, is men steeds meer overgegaan op het isoleren van de grond. Door gebrek aan geschikte reinigingstechnieken (de meeste zijn nog in ontwikkeling) wordt er momenteel slechts zo'n 15% van het ontgraven volume daadwerkelijk gereinigd (V.D. BOGAARD, 1988).

Het probleem bij reiniging is veelal dat de reinigingsprestatie of -efficientie niet voldoende opweegt tegen de kosten en milieubelastende neveneffecten van de methode. Vooral bij reiniging van 'licht' verontreinigde grond zijn de kosten relatief hoog t.o.v. de efficientie.

In de literatuurstudie die als vooronderzoek voor dit project is uitgevoerd, is reeds geconcludeerd en onderbouwd, dat voor bodems die verontreinigd zijn met gechloreerde koolwaterstoffen, ontwikkeling van (kennis inzake) de praktische toepasbaarheid van microbiologische reinigingstechnieken meer perspectieven biedt dan bij andere mogelijke technieken (zie V.D. BOGAARD, 1988).

In figuur 3.1 zijn de microbiologische reinigingstechnieken opgesomd, die als saneringstechniek nader ontwikkeld zouden kunnen worden.

Tot nog toe heeft het grootste deel van het onderzoek op het gebied van microbiologische/biotechnologische saneringstechnieken (in algemene zin) zich gericht op landfarming. Landfarming is een behandelingsmethode die na afgraven of in situ (al dan niet na isolatie) kan worden toegepast. Met de verontreinigde grond worden eenvoudige maatregelen/behandelingen uitgevoerd die het afbraakproces moeten optimaliseren (regelmatig doorploegen of frezen; toevoeging van nutriënten, compost en/of micro-organismen, afdekken voor temperatuursverhoging e.d.).



Figuur 3.1 De belangrijkste microbiologische reinigingstechnieken

Bij bio-restauratie gaat het om de aanpak van dieper doorgedrongen verontreinigingen. Nutriënten en zuurstof (of een andere verbinding die als terminale electronacceptor kan fungeren), worden geïnfiltreerd in de bodem teneinde de bodembacteriën te activeren voor afbraakt. Hiermee wordt pas sinds kort ervaring opgedaan.

Bij de "in situ"-technieken kan eventueel verontreinigd grondwater worden opgepompt en gereinigd. Dan wordt gesproken van grondwater-sanering.

In geval van gevaar voor de volksgezondheid, of vanwege de bestemming van de locatie, kan het gewenst zijn de verontreiging elders te reinigen. Bij landfarming na afgraven van de grond ("on (remote) site") kan het microbiologische afbraakproces beter worden beheerst en bestuurd dan bij "in situ-landfarming". Er kan een drainage-systeem worden geïnstalleerd en het percolaat kan weer worden uitgesproeid boven de grond, om ondermeer een optimaal vochtgehalte te handhaven. De belangrijkste voor- en nadelen van landfarming t.o.v. andere methoden zijn:

voordelen:
- lage kosten indien reiniging binnen een groeiseizoen plaatsvindt;
- de natuurlijke samenstelling en structuur van de grond blijft gehandhaafd;

nadelen:
- het reinigingsproces kan langdurig zijn;
- er blijven restconcentraties achter die te hoog kunnen zijn voor "multifunctioneel hergebruik" van de grond;
- evt. milieubelastende neveneffecten zoals stank en uitspoeling van de verontreiniging, afbraakprodukten en nutrienten ("in situ landfarming").

Indien men de duur van het reinigingsproces wil verkorten, kunnen reactoren waarin de grond wordt geroerd in principe uitkomst bieden. In zo'n bioreactor kunnen optimale afbraakomstandigheden worden ingesteld.

4 MATERIAAL EN METHODE

4.1 Inleiding

In lysimeters (par. 4.2) en m.b.v. schudproeven en een kolomproef (par. 4.3) is onderzoek gedaan naar afbraak en sorptiegedrag van Pentachloorfenol (PCP) in grond/slurry, om een beeld te krijgen van de mogelijkheid van landfarming van met PCP verontreinigde grond.

Op de verontreinigde grond in de lysimeters zijn enkele maatregelen uitgevoerd om hun effect op een evt. afbraak van PCP te bestuderen. De concentratie PCP in de verontreinigde grond en het percolaat van de lysimeters is gevolgd gedurende het groeiseizoen (mei t/m oktober).

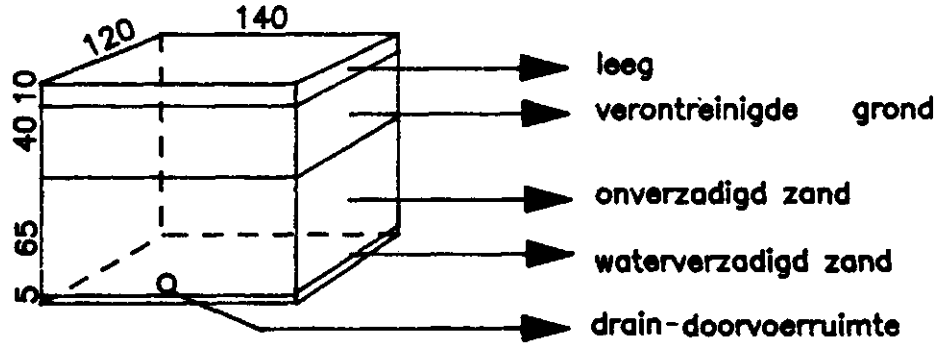
Met schudproeven is onderzoek gedaan naar sorptie-evenwichten (Kd-waarden) bij verschillende PCP concentraties en pH's, ed. en is gekeken naar het effect van bepaalde milieuomstandigheden op de afbraaksnelheid van PCP en de groei van bacteriepopulaties op PCP. Met een kolomexperiment is geprobeerd de desorptiekinetiek te bestuderen.

In de meeste experimenten is de PCP-concentratie in grond en/of water bepaald. Bij de analyse van PCP is een methode gebruikt die is afgeleid van de VPR, Voorlopige PraktijkRichtlijnen (O.K.B., 1988). De gebruikte methode wordt beschreven in par. 4.4.

4.2 Lysimeter-experimenten

In het lysimeter-experiment werden 10 lysimeters gebruikt, waarin een 70 cm dikke laag basiszand was gebracht. Het basiszand (ca. 1580 kg) moet schommelingen in de grondwaterspiegel opvangen. In de zandlaag ontstaat een onverzadigde zone en een verzadigde zone die na aftappen van het percolaat resp. 65 en 5 cm dik zijn. Op een "blanco" lysimeter na (nr. 5) werden de lysimeters opgevuld met 40 cm (ca. 940 kg) verontreinigde grond (zie figuur 4.1). Relevante fysisch/chemische eigenschappen van de verontreinigde grond en van het basiszand worden vermeld in bijlage 1. De lysimeters zijn gelegen op het ICW-proefterrein 'Sinderhoeve' te Renkum.

Bij een laagdikte van 40 cm worden geen problemen verwacht met de aeratie; door diffusie kan geconsumeerde zuurstof aangevuld worden. Bovendien is de grond met deze laagdikte nog eenvoudig te bewerken met een spade.



Figuur 4.1 Dimensies van de lysimeters (cm)

Het tijdstip waarop de grond in de lysimeters werd aangebracht wordt als t=0 genomen. Vervolgens werden op de verontreinigde grond de volgende behandelingen uitgevoerd (tabel 4.1):

- BEWERKEN: vooral om de PCP en aanwezige microflora te herverdelen, maar ook om de beluchting te bevorderen werd de verontreinigde grond om de 3 weken omgespit te beginnen op t=5 weken.

- BEMESTEN: voor een stimulering van de microbiële groei werden de nutriënten N en P aan de grond toegevoegd dmv kunstmest. De samenstelling van de kunstmest in gewichtspercentage was: 5% N-NO3, 7% N-NH4, 10% P en 18% K.

Wanneer we uitgaan van volledige afbraak van PCP als enige C- en energiebron kunnen de theoretisch benodigde hoeveelheden N en P worden berekend. Bij een molaire verhouding C:N:P = 100:10:1 in bacteriecelmateriaal en aannemende dat 22% (KEUNING & JANSSEN, 1988) van de C-PCP wordt gebruikt voor opbouw van biomassa, is de optimale verhouding C:N:P in de grond ca. 450:10:3. Hierbij is het P-aandeel verhoogd omdat fosfaat sterk wordt geadsorbeerd aan de bodem. Het verlies van N door uitspoeling van nitraat is niet in de verhouding verwerkt. Volgens de verhouding C:N:P = 450:10:3 en een beginconcentratie PCP in de grond van 100 mg/kg zou tenminste 0.66 g N en 0.42 g P nodig zijn. Op t=8,5 en op t=11 weken werd aan de te bemesten lysimeters 2 x 28 g meststof toegevoegd, dit komt overeen met 6.7 g N en 2.5 g P.

- COMPOSTEREN: organische stof kan remmend werken op de degradatie door een verhoogde adsorptie, maar kan ook stimulerend werken door algemene verbetering van de microbiële activiteit. Na 8,5 weken werd 19 kg compost toegevoegd en na 11 weken nog eens 15 kg. De compost is van een zeer schone soort (zie bijlage 2).

- ONDER WATER ZETTEN: Na 6.5 week is lysimeter 10 onder water gezet met grondwater. Verwacht wordt dat er zuurstofarme condities zullen ontstaan en de afbraak van PCP zal stagneren. Stagneert de afbraak niet, dan betekent dit dat afbraak van PCP ook via een reductief mechanisme kan verlopen.

- AFDEKKEN: afdekken van met compost behandelde grond met plastic zou een verhoging van de temperatuur tot gevolg kunnen hebben waardoor de groei van micro-organismen en dus de degradatiesnelheid wordt gestimuleerd.

Na 11 weken is zwart landbouwplastic over een lysimeterbak gelegd. In het plastic zijn enkele gaten gemaakt om regenwater te kunnen laten infiltreren. De temperatuur is gemeten en wordt vergeleken met de temperatuur in onbedekte lysimeters.

- ENTEN: toevoegen van extra en/of geadapteerde micro-organismen zou de afbraak van PCP in bepaalde gevallen kunnen versnellen. Omdat voor de winter geen grote hoeveelheid, zelf opgehoopte of aangekochte, PCP afbrekende micro-organismen voorhanden waren en omdat na lab-experimenten twijfel rees over het nut van deze maatregel is niet tot uitvoering overgegaan.
Alleen op lab-schaal is het effect van enten bekeken op de PCP-afbraak in verontreinigde grondsuspensies.

Tabel 4.1 Overzicht van de verschillende behandelingen die op de grond in de lysimeters 1 t/m 10 werden uitgevoerd. (+) nog niet uitgevoerd

Lys	verontreiniging	bewerken	bemesten	composteren	afdekken	enten
5	-	-	-	-	-	-
6	+	-	-	-	-	-
7	+	+	-	-	-	-
8	+	+	+	-	-	-
1	+	+	+	+	-	-
2	+	+	+	+	-	-
3	+	+	+	+	+	(+)
4	+	+	-	+	-	-
9	+	+	+	-	-	(+)
10	+	-	-	-	onder water zetten	

De grond en het percolaat werden eens per 3 weken bemonsterd. De grond werd bemonsterd m.b.v. een gutsboor waarmee uit 10 willekeurig verspreide boringen (0-25 cm diep) een mengmonster werd samengesteld. In het laboratorium werd de concentratie PCP in de monsters via gaschromatografische analyse bepaald.

Naast de PCP-concentratie zijn ook andere parameters bepaald, zoals
- het percolaatvolume dat uit de lysimeters draineerde
- het percentage zuurstof in enkele lysimeters
- het temperatuurseffect in de afgedekte lysimeters
- neerslag en gemiddelde temperatuur op de onderzoekslokatie
- de biologische activiteit in de lysimeters
- de pH van het percolaat
- TOC (Total Organic Carbon) en IC (Inorganic Carbon) in het percolaat
- de chlorideconcentratie in het percolaat
- de nitraatconcentratie in het percolaat.

4.3 Laboratorium-experimenten

Als aanvulling en ondersteuning van het veldexperiment zijn in het laboratorium batch- en kolomexperimenten uitgevoerd om inzicht te krijgen in een vijftal onderwerpen.
- In batch-experimenten is onderzocht:
 1. De invloed van milieuomstandigheden op de afbraaksnelheid van PCP in de verontreinigde grond
 2. De beschikbaarheid van PCP voor PCP-afbrekende micro-organismen.
 3. Kd-waarden in steriele grondsuspensies
 4. Groei van bacteriën uit de verontreinigde grond op PCP.
- In kolomexperimenten is onderzoek gedaan naar:
 5. De desorptiekinetiek van PCP van de grond.

Alle proeven zijn uitgevoerd met de verontreinigde grond uit de lysimeters bij een temperatuur van 20 oC.

Ad 1. Van de behandelingen schudden, bemesten, composteren, enten en pH-verhogen is de invloed op de afbraak van PCP in grondsuspensies onderzocht. Het effect van enten en een verhoging van de pH is niet in lysimeters zelf onderzocht. Met dit experiment is beoogd verschillende behandelingen onderling te vergelijken m.b.t. hun stimulerend effect op de afbraaksnelheid.

De grond was afkomstig van lysimeter 6 (de onbehandelde variant). De grond:vocht verhouding was 20 g:20 ml. De behandeling werd in duplo in 100 ml erlenmeyers uitgevoerd. Na een incubatietijd van 1 resp. 2 weken werd een erlenmeyer opgeofferd en PCP in de grond en het water bepaald.

De bacteriecultuur die voor het enten werd gebruikt bevond zich aan het eind van de exponentiele groeifase (95% van de PCP in de ophoping was geconsumeerd). Er werd geënt met 8 en 150 mg ds/kg grond. In het laatste geval werd 20 g grond in een erlenmeyer met 80 ml bacteriesuspensie gebracht.

Andere behandelingen waren toevoegen van mest (1 g/kg) en compost (50 g/kg) en anaerobie (flushen met aardgas). De pH werd verhoogd door toevoegen van 1 ml 0.1 M K_2CO_3 (bij compostbehandeling 2 ml).

Ad 2. Een eenvoudig doch langdurig experiment (100 dagen) is uitgevoerd om het verband tussen de afbraaksnelheid en de PCP-concentratie in de grond- en de waterfase te bestuderen.

Een zestal erlenmeyers werden gevuld met 20 gram verontreinigde grond (ca. 40 mg PCP/kg) en 40 ml water en op de schudder geplaatst. Na verschillende incubatietijden werd de grondsuspensie afgecentrifugeerd en de PCP-concentratie in water en grond gemeten.

Ad 3. Omdat bacteriële activiteit het PCP-evenwicht in het grond/water-systeem verstoort, is een aantal grondsuspensies gesteriliseerd. In de verontreinigde grond, die op verschillende tijdstippen uit de lysimeters zijn genomen is de invloed van de PCP-concentratie op de Kd onderzocht. Eerst zijn 2 batches geautoclaveerd. Daarna is in een uitgebreider experiment de grond m.b.v. gamma-straling (dosis 3.5 Mrad) gesteriliseerd. In dat experiment is de invloed van de concentratie op de Kd getest in gronden met en zonder compost. Bovendien is met gamma-gesteriliseerde grond de invloed van de pH op de Kd onderzocht. Ook in niet-steriele schudproeven zijn regelmatig Kd's bepaald zodat de invloed van bacteriële activiteit op de Kd-waarde kon worden bepaald.

De verhouding veldnatte grond:water was in de erlenmeyers voor de geautoclaveerde grond 20 g:100 ml en voor de bestraalde grond 20 g: 40 ml. In de suspensies werd een constante ionsterkte aangelegd van 0.01 M $CaCl_2$ (tenzij anders vermeld) om mogelijke effecten van de ionsterkte te elimineren. De PCP concentratie lag in de range van 16-110 mg/kg. Het percentage compost bij toevoeging was 10%.

Voor het onderzoeken van het pH effect werd de pH gevarieerd door het toevoegen van resp. 40 ml 0.1 M HCl, 20 ml HCl, niets, 20 ml 0.1 M NaOH en 40 ml 0.1 M NaOH. Dit werd aangevuld tot 40 ml met 0.034 M CaCl2, zodat de ionsterkte 0.1 M bedroeg. De grond voor dit experiment bevatte 23 mg PCP/kg d.s.

Alle grondsuspensies werden 5 dagen geschud. Daarna werd in de waterfractie en de grondfractie PCP geanalyseerd en de Kd berekend.

Ad 4. Wanneer uit de verontreinigde grond bacteriën kunnen worden opgehoopt die PCP afbreken zonder toevoeging van een andere energiebron, dan is dat een bewijs dat PCP als enige energie- en C-bron wordt gebruikt. Uit de chlorideproduktie kan worden berekend of er volledige dechlorering optreedt. Indien er geen groei van de PCP-afbrekende bacteriën optreedt dan kan het zijn dat PCP cometabolisch wordt afgebroken.

Tevens kan inzicht in afbraaksnelheden van PCP worden verkregen.

Entmateriaal gekweekt in dit experiment werd gebruikt in een poging de afbraaksnelheid van PCP in de grond te verhogen (zie ad 1).

De ophoping geschiedde in vier fasen in erlenmeyers van 400 ml. Gestart werd met 10 gram verontreinigde grond in 100 ml standaardmedium (bijlage 10) waaraan PCP in kristalvorm werd toegevoegd. Na 1 week incuberen op de schudder werd 5 ml suspensie gebruikt als entmateriaal voor de tweede ophopingsfase. In erlenmeyers van de tweede ophopingsfase werden opnieuw standaardmedium en PCP toegevoegd. In de rest van de oude ophoping werd na afcentrifugeren de pH, de PCP- en de Cl-concentratie bepaald. Na 1 week incuberen werd de procedure opnieuw herhaald en dit in totaal 4 maal. De schudtijd en de hoeveelheid toegevoegd PCP zijn gevarieerd om hiervan het effect op de eindconcentratie PCP te bekijken.

Ad 5. Voor het onderzoek naar de desorptiekinetiek van PCP werd gebruik gemaakt van een kolom. De desorptiekinetiek in een kolom bij een bepaalde flow kan worden bepaald door analyse van de PCP-concentratie in het effluent.

Een roestvrijstalen kolom (lengte 25 cm, interne diameter 4 mm) is gepakt met luchtdroge grond uit lysimeter 6 en aangesloten op een HPLC-pomp waarmee een vloeibaar medium onder druk door de kolom wordt geleid (flow = 0.1 ml/min of 18 m/dag). Het effluent is opgevangen door een fraction collector en de PCP-concentratie is via Gaschromatografische Analyse (GC) bepaald.

Er zijn 2 kolomexperimenten uitgevoerd waarbij in het eerste geval meteen na het pakken de desorptie wordt bepaald door de kolom te percoleren met een 0.01 M CaCl2 oplossing. In het tweede geval is eerst een week lang een PCP oplossing (1 mg/l) door de kolom gevoerd alvorens op een 0.01 M CaCl2 oplossing over te schakelen.

Door de kolom is na afloop van de experimenten een oplossing (5 mg/l) van de niet-adsorberende verbinding nitraat doorgevoerd om het watergevuld poriënvolume (Vo) te bepalen. Nitraat werd gedetec-

teerd door een UV-meter die ingesteld was op een golflengte van 210 nm (spectroflow 757, AB1 analytical, Kratos Division).

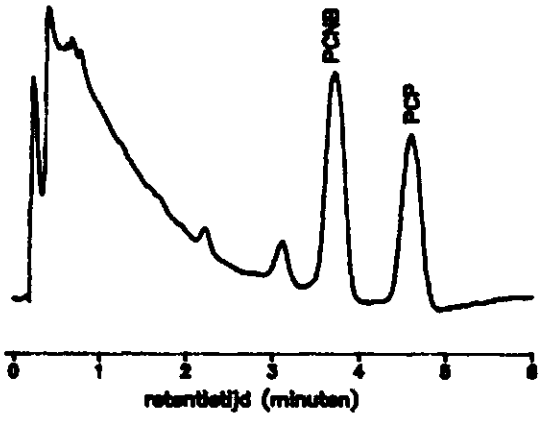
Tenslotte werd de restconcentratie PCP in de grond uit de kolom bepaald.

4.4 De analyse van PCP in grond- en watermonsters

In deze paragraaf wordt de opwerking van grond en water voor de analyse uitgebreid beschreven omdat ondanks de voorhanden zijnde literatuur over PCP, hierin geen snelle, herhaalbare methode met een hoog rendement gevonden kon worden.

Tijdens opslag, opwerking en analyse van de monsters is het gebruik van kunststoffen en rubber zoveel mogelijk gemeden. Er wordt gebruik gemaakt van inerte materialen zoals glas, roestvrijstaal en teflon.

PCP werd geanalyseerd m.b.v. een gaschromatograaf, merk Techmation, met ECD detector. De GC-condities waren: detectortemp: 280 oC; kolomtemp: 150 oC; injectortemp: 210 oC voor de autosampler en 175 oC indien met de hand werd geinjecteerd; kolom: CP-sil-5 CB; kolomlengte: 10 m; binnendiameter: 0.53 mm, injectie volume: 1.5 ul; drager gas: N2; gasflow: 10 ml/min. De GC was aangesloten op een Personal Computer voor integratie van de pieken. Onder dergelijke condities werden chromatogrammen verkregen van het type zoals in figuur 4.2 is afgebeeld.

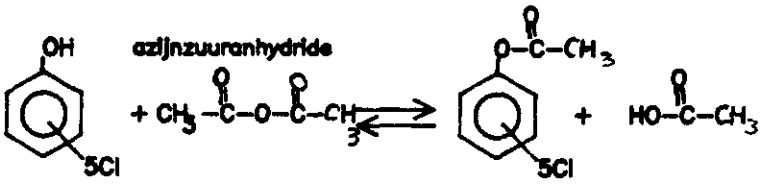


Figuur 4.2 Gaschromatogram van PCP (40 ug/l hexaan) met interne standaard PCNB (PentaChloorNitroBenzeen)

Voordat analyse met bovenstaande GC plaats kan vinden is het echter nodig dat de PCP wordt geëxtraheerd uit de grond- en watermonsters en veresterd.

- extractie: In watermonsters wordt PCP geëxtraheerd vanuit de waterfase naar het oplosmiddel.
  In grondmonsters kan PCP geëxtraheerd worden vanuit de grond direct naar het oplosmiddel of indirect via water naar het oplosmiddel.

- verestering: Deze derivarisering van PCP is nodig voor de analyse omdat een PCP ester kan worden geëxtraheerd hexaan en goed kan worden gescheiden door de kolom. Uit de literatuur blijkt dat azijnzuuranhydride geschikt is voor de verestering. Om een hoog veresteringsrendement te krijgen is het wel nodig dat de pH rond de 9 ligt (ABRAHAMSSON & XIE, 1983). Zie figuur 4.3 voor de reaktievergelijking.



Figuur 4.3 Vergelijking van de veresteringsreaktie

Eerst is getest of een basische extractie (DEUL, 1987; afgeleid van ABRAHAMSSON & XIE, 1983) toegepast kon worden op deze grond. Ook varianten hierop zijn getest, zoals al of niet soniceren (trillen met hoogfrequente geluidsgolven), schudden, verschillende oplosmiddelen en pH's. Geen van deze methoden bleek het gewenste extractierendement te benaderen.

Als uitgangspunt is daarom gekozen voor uitvoering volgens de Voorlopige PraktijkRichtlijnen (VPR), die door de Overleggroep Kwaliteitsstandaard Bodemonderzoek (OKB) wordt beschreven voor de opwerking van grond en grondwater voor de analyse van chloorfenolen (O.K.B., 1988). Dit recent verschenen rapport geeft voorstellen voor gestandaardiseerde analysemethoden bij bodemverontreiniging. In hoofdlijnen berust de methode voor gechloreerde fenolen op het volgende principe: Het monster wordt aangezuurd en het ongedissocieerde PCP wordt geëxtraheerd in tolueen en vervolgens gewassen in een carbonaatoplossing (pH=10.5). Daarna vindt de verestering plaats en wordt de PCP-ester geëxtraheerd in hexaan en geanalyseerd.
De VPR is zodanig aangepast, dat een optimaal extractie en veresteringsrendement werd bereikt bij gebruik van minimale hoeveelheden chemicalien en tijd. Allereerst zijn alle in de VPR voorgeschreven hoeveelheden monster en chemicalien gehalveerd. Bovendien is gekozen voor roeren i.p.v. schudden van het grondmonster met oplosmiddel omdat op deze manier een betere uitwisseling tussen grond en oplosmiddel kan plaatsvinden.

Voorafgaand aan de analyseseries is tevens het volgende onderzocht:

a. Hoeveel tolueenextracties moeten worden uitgevoerd?
b. Op welke manier PCP in het tolueenextract het best kan worden veresterd?

Ad a. - Grondmonsters: 20 g aangezuurde grond moet 2 maal met 20 ml tolueen geroerd worden. Tot deze tweetraps-extractie is besloten na een afweging tussen de factor extractierendement en de factoren arbeidstijd en tolueenverbruik. Het extractierendement is bepaald

door grond 3 maal te extraheren met tolueen, waarbij de tolueenfasen afzonderlijk veresterd en geanalyseerd werden. Het experiment is op 3 grondmonsters uitgevoerd in een concentratiegebied van 20-60 mg PCP/kg veldnatte grond. De resultaten tonen aan dat een 3e extractie nog ca. 5% PCP oplevert, terwijl de 1e extractie alleen 60-80% rendement geeft. Geconcludeerd kan worden dat 2 extractiestappen noodzakelijk doch voldoende zijn en een rendement van 95% opleveren.
- Watermonsters: 100 ml waterig monster wordt aangezuurd en geëxtraheerd met resp. 20, 20 en 10 ml tolueen. De tolueenfracties worden afzonderlijk geanalyseerd op hun PCP-concentratie. Het resultaat hiervan geeft aan, dat een enkele extractie met tolueen voldoende is voor een rendement groter dan 90%.

Ad b. Volgens de VPR moeten de verzamelde tolueenfracties van zowel grond- als watermonsters 3 maal worden gewassen met 0.1 M K_2CO_3 buffer alvorens te worden veresterd (O.K.B., 1988).
- Grondmonsters: door slechts 0.1 ml van het tolueenextract aan 75 ml 0.1 M K_2CO_3-buffer toe te voegen wordt een ingewikkelde 'was'-behandeling (namelijk het herhaaldelijk schudden van het extract met de buffer) vermeden. De verestering kan nu direct plaatsvinden en zal door een gunstig reaktie-evenwicht (weinig PCP t.o.v. veel ester) een hoog rendement opleveren.
- Watermonsters: bij de tolueenextracten van de watermonsters zijn we, vanwege de lage PCP-concentratie, genoodzaakt de gehele hoeveelheid te wassen met 20 ml buffer. In een proefje is het tolueenextract 3 maal gewassen met deze hoeveelheid buffer en de 3 bufferfracties zijn afzonderlijk veresterd en geanalyseerd. Hieruit bleek dat 2x wassen voldoende rendement (98%) opleverde.

Uiteindelijk is voor analyse van PCP in de standaarden, de watermonsters en de grondmonsters gekozen voor een sterk aangepaste VPR, die redelijk snel uitgevoerd konden worden en toch een hoogrendement opleverde:
- STANDAARDEN: Om tot een betrouwbare bepaling van de PCP-concentratie in de grond- en de watermonsters te komen, is veel aandacht besteed aan het maken van standaarden. De standaarden moeten ook worden geëxtraheerd voordat analyse plaatsvindt omdat het extractierendement mogelijk geen 100% is.
  De reproduceerbaarheid van de gebruikte methode was uitstekend. De afwijking van het gemiddelde was zelden groter dan 5%. De concentratie PCP was tot 50 µg/l lineair met het piekoppervlak. Indien PCP rechtstreeks werd veresterd bleek de PCP opbrengst zo'n 5 tot 10 % lager te zijn.
  . 0.1 ml van een 2 mg PCP/l aceton oplossing in 100 ml H_2O
  . voor verdere behandeling zie watermonsters
  . analyse van 50-25-12.5-6.3 µg PCP/l hexaan.

- WATERMONSTERS: Het bleek essentieel de watermonsters bij een lage pH te extraheren. Blijkbaar is een deel van de PCP niet in vrije vorm in het water aanwezig.
  De detectielimiet van deze methode is ca. 0.02 µg/l.
  . 100 ml watermonster in een 300 ml erlenmeyer met glazen stop
  . 5 ml 1 M HCl erbij waarna de pH zakt tot ca. 1.3
  . 10 ml tolueen erbij
  . 10 min roeren
  . in scheitrechter waterfase afvoeren
  . 2x wassen met 20 ml 0.1 M K_2CO_3 (pH=10.5), buffer bewaren!
  . 3 min schudden
  . de waterfase (buffer) opvangen in 100 ml maatkolf
  . 0.5 ml azijnzuur anhydride erbij
  . 10 min roeren
  . 1 of 2 ml hexaan, met als interne standaard 80 µg/l PCNB (=PentaChloorNitroBenzeen = quintozeen)
  . 3 min schudden
  . direct analyseren op de GC.

- GRONDMONSTERS: Door aan 2 verontreinigde gronden via aceton extra PCP toe te voegen werd met deze analysemethode een recovery bereikt van 85% en 94%. Het resterende deel kon niet van de grond worden geëxtraheerd (schijnbaar irreversibel gebonden) en/of wordt verloren tijdens de verdere opwerking van het grondextract.
  De detectielimiet van deze methode is zo'n 60 µg PCP/kg grond. Deze limiet zou door enkele aanpassingen kunnen worden verlaagd.
  . 20 g veldnatte grond in een 100 ml erlenmeyer met glazen stop
  . 20 ml 1 M HCl en 20 ml tolueen erbij
  . een half uur roeren
  . centrifugeren, 5 minuten op 4000 rpm
  . tolueenfase afpipetteren en opslaan in een 100 ml erlenmeyer
  . opnieuw extraheren met 20 mltolueen
  . half uur roeren en afcentrifugeren
  . beide tolueenfracties worden samengevoegd
  (onderstaande stappen werden steeds in duplo uitgevoerd)
  . 0,1 ml tolueenfase pipetteren in een 100 ml maatkolf met 50 ml 0.1 M K_2CO_3-oplossing
  . 1 ml azijnzuuranhydride erbij
  . 10 minuten roeren
  . 2 ml hexaan met interne standaard erbij
  . 2 minuten schudden
  . verdunnen in hexaan met interne standaard en analyseren.

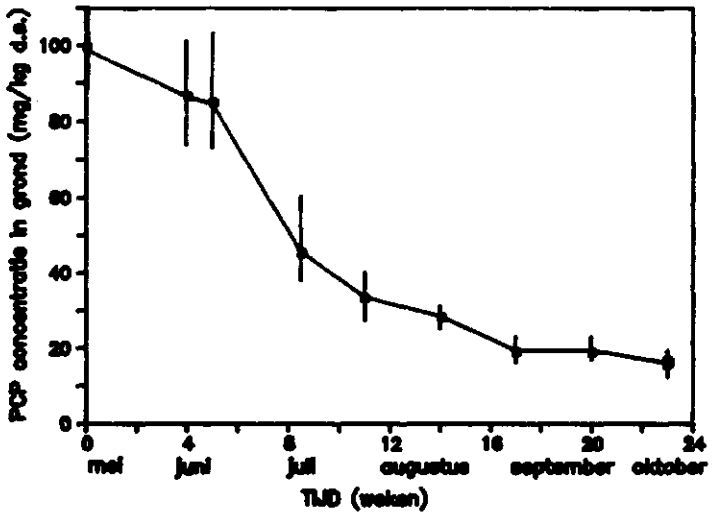
5 RESULTATEN EN DISCUSSIE

5.1 Afbraak van PCP in de lysimeters

De concentratie PCP in de grond van de lysimeters gedurende het groeiseizoen (mei t/m oktober) is in tabel 5.1 en figuur 5.1 weergegeven. In alle aerobe lysimeters treedt een PCP-afname van ca. 80% op. De maximale afbraaksnelheid die wordt bereikt is 1.4 mg/kg.dag. Er blijft na 23 weken ongeveer 17 mg PCP/kg grond als restconcentratie achter. In par. 5.3 en 5.4 zal verder op het verloop van de PCP concentratie in de grond worden ingegaan.

Tabel 5.1 Het verloop van de PCP-concentratie (mg/kg ds) in de verontreinigde grond in de lysimeters tegen de tijd (weken). N.B. op t=0 zijn slechts twee mengmonsters van lysimeters 1 t/m 4 en 6 t/m 10 genomen; gem. = gemiddelde concentratie PCP in de 8 aerobe lysimeters.

Lysimeter nr.	6	7	8	1	2	3	4	9	gem.	10
tijd										
0	110	110	110	89	89	89	89	110	99	110
4	74	89	96	75	90	74	94	101	87	96
5	75	86	73	92	95	73	82	103	85	90
8.5	41	43	56	60	41	42	38	41	48	64
11	40	33	27	30	33	33	40	29	33	50
14	28	25	27	30	26	31	31	26	28	46
17	23	19	16	23	17	18	20	16	19	47
20	23	18	19	20	17	18	19	20	19	48
23	20	16	15	18	15	15	17	19	17	50



Figuur 5.1 Gemiddelde PCP-concentratie in de aerobe lysimeters (naar tabel 5.1) .

De concentratie PCP in het percolaat van de lysimeters is in tabel 5.2 weergegeven. Opvallend is dat de concentratie relatief laag is in percolaat van de aerobe lysimeters (max. 0.67 µg/l). Zwak en sterk vervuild grondwater van de lokatie waar de gebruikte grond is afgegraven bevatte resp. 5 en 2000 µg PCP/l.
Ca. 11 tot 14 weken na aanvang van het onderzoek vindt aanvankelijk een toename van de PCP-concentratie plaats. Deze zet echter niet door en als gevolg van een toename van het percolaatvolume (bijlage 3) neemt de PCP-concentratie zelfs weer af.
De PCP-concentratie in lysimeter 10 vertoont een afwijkend verloop. Na het onder water zetten van de lysimeter neemt de concentratie toe tot ca. 50 µg/l.

Tabel 5.2 PCP-concentratie (µg/l) in het percolaat van lysimeters 1 t/m 10 tegen de tijd (weken).
(gem.= gemiddelde concentratie PCP in het percolaat met uitzondering van lysimeters 5 en 10)

lysimeter nr.	5	6	7	8	1	2	3	4	9	10	gem
tijd											
4	-	.19	.28	.13	.29	.23	.16	.23	.10	.23	.20
6.5	-	.18	.18	.17	.17	.14	.21	.20	.13	.17	.17
8.5	<.02	.12	.22	.13	.15	.17	.17	.14	.07	.57	.15
11	<.02	.16	.22	.18	.52	.52	.58	.59	.19	.59	.37
14	<.02	.67	.46	.50	.37	.54	.60	.32	.42	7.9	.48
17	<.02	.61	.29	.34	.28	.43	.67	.23	.32	23	.40
20	<.02	.63	.56	.41	.43	.20	.33	.21	.43	54	.40
23	<.02	.32	.37	.22	.18	.11	.12	.18	.28	51	.22

Om een indruk te geven van de hoogte van de gemeten PCP concentratie in de grond en het grondwater t.o.v. de ABC-richtwaarden is tabel 5.3 opgesteld.

Tabel 5.3 De gemeten concentraties PCP in de grond en het percolaat van de lysimeters (met uitzondering van lys. 5 en 10) t.o.v. de ABC-richtwaarden voor PCP in grond en grondwater (V.R.O.M., 1983).

	A	B	C	lysimeter
grond (mg/kg)	0.01	0.5	5	110 tot 16
grondwater (µg/l)	0.01	0.3	1.5	0.10 tot 0.91

De afname van PCP in de verontreinigde grond (tabel 5.1) is een gevolg van afbraak door micro-organismen. Uit de literatuur (par. 2.2) en uit het experiment in tabel 5.4 blijkt dat chemische omzettingen onwaarschijnlijk zijn. Ook vervluchtiging van PCP kan worden verwaarloosd. Een andere verklaring voor de waargenomen concentratieverlaging zou uitspoeling van PCP kunnen zijn. In de onderstaande alinea wordt aangetoond dat uitspoeling van PCP slechts een zeer geringe afname van de PCP uit de grond veroorzaakt.

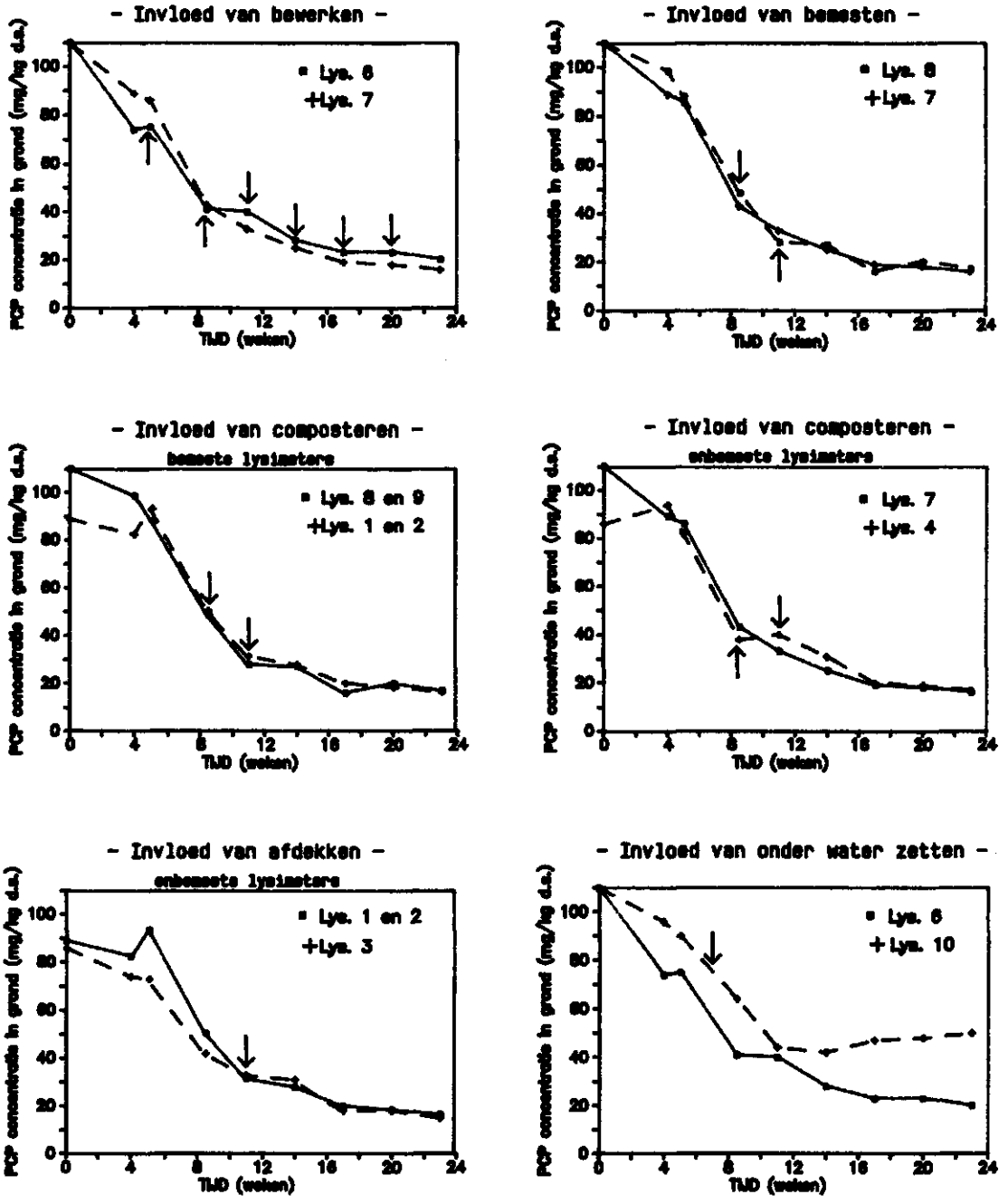
Om te bepalen hoe groot de uitspoeling van PCP uit de verontreinigde grond is, is het, naast analyse van PCP in het percolaat, belangrijk de totale hoeveelheid water (i.v.m. vertraging van een mogelijk PCP front) en de adsorptie van PCP aan het basiszand te berekenen. De onderstaande berekening geldt niet voor lys. 10 omdat deze volledig verzadigd is met water en er behalve voor analyse geen percolaat wordt afgetapt. Desondanks geldt ook voor deze grond dat de afname van PCP door uitspoeling zeer gering is. De maximale hoeveelheid PCP die via het percolaat uitspoelt is na 23 weken grofweg maximaal (0.6 µg PCP/l x 300 l =) 0.2 mg per lysimeter (zie tabel 5.2 en bijlage 3).

De hoeveelheid water in de onverzadigde en verzadigde zandzone is: (Vochtgehalte x soortelijk gewicht zand x volume)
3% x 1.35 kg/dm3 x (6.5 dm x 12 dm x 14 dm) = 44 kg = 44 l en
50% x 1.35 kg/dm3 x (0.5 dm x 12 dm x 14 dm) = 57 kg = 57 l resp. (zie bijlage 1 en figuur 4.3).
Het water in de onverzadigde zandzone is dan (300 / 44 =) bijna 7x 'ververst' (waarbij het transport waarschijnlijk veelal via preferente banen zal zijn verlopen). De maximale hoeveelheid PCP in het water van de verzadigde zandzone is verwaarloosbaar klein en bedraagt 0.6 µg/l x 57 l = 34 µg. De maximale hoeveelheid PCP in het zand is (op t= 17 wkn) bepaald door enkele veldnatte zandmonsters vlak onder de grondlaag te analyseren. De concentratie PCP bleek maximaal 70 µg/kg zand te zijn. Deze PCP is voornamelijk geadsorbeerd aan zand of aan uitgespoelde gronddeeltjes. In de totale zandlaag is dan maximaal (1580 kg x 70 µg/kg =) 110 mg PCP aanwezig.
Wetende dat ca. (80 mg/kg x 940 kg =) 75000 mg PCP uit de lysimeter verdwenen is (zie tabel 5.1), dan blijkt dat uitspoeling en adsorptie aan het basiszand de PCP-afname in de aerobe lysimeters maximaal voor slechts 0.15 % bepalen ((0.2 + 110 mg PCP) / 75000 mg PCP).

Uit deze berekening blijkt dus dat microbiële activiteit de oorzaak moet zijn voor de geconstateerde afname in de PCP-concentratie.

In de verontreinigde lysimetergrond is, 11 weken na het aanbrengen van de grond, een rijke populatie bacteriën aanwezig. Dit kon worden geconstateerd d.m.v. het "uitplaten" van grondsuspensies (bijlage 14). Tijdens opslag in Friesland was de grond nog nagenoeg steriel (zie DE KREUK & MUTTZALL, 1988). Blijkbaar heeft zich in korte tijd een grote microbiële populatie ontwikkeld.

Een interessante waarneming is dat tenminste 50% van de PCP in het percolaat niet in vrije vorm aanwezig is, maar waarschijnlijk aan opgeloste organische stof is gebonden. Dit werd duidelijk na vergelijking van een basische en zure extractie. De opbrengst aan PCP bleek na zure extractie van het watermonster (VPR-methode (O.K.B., 1988) 2x zo groot als na basische extractie (R.I.V.M.-methode; zie DEUL, 1987). Blijkbaar wordt door zure extractie aan wateroplosbare organische stof gebonden PCP vrijgemaakt. Het hoge percentage PCP in het percolaat dat gebonden is aan wateroplosbare organische stof, is waarschijnlijk een gevolg van de zeer slechte adsorptie aan zand, waardoor deze PCP zich onvertraagd door de zandlaag kan bewegen. Vrije PCP wordt waarschijnlijk wel geadsorbeerd aan zand.



Figuur 5.2 De invloed van verschillende landfarming - maatregelen op de afbraak van PCP in de lysimeters (naar tabel 5.1)
——— : Zonder de betreffende maatregel
– – – : Met de betreffende maatregel

In enkele watermonsters die niet in de koelkast waren opgeslagen trad sterke algengroei op en nam de PCP-concentratie af tot beneden de detectielimiet. Analyse van de algensuspensie gaf daarentegen een zeer hoge concentratie PCP. Blijkbaar adsorberen de algen de PCP. (Wellicht biedt dit gegeven aanknopingspunten voor mogelijkheden van biologische zuivering van met PCP verontreinigd water).

Naast de PCP concentratie zijn in het percolaat ook pH, IC, TOC en Cl- en nitraatconcentratie gemeten en vermeld in resp. bijlagen 5, 7 en 8. Opvallend is de hoge achtergrondconcentratie chloride.

5.2 Invloed van milieuomstandigheden op de afbraak van PCP in de grond

Door het uitvoeren van behandelingen met de verontreinigde grond kunnen milieuomstandigheden in de grond, die mogelijk een effect hebben op de afbraak van PCP, worden gevarieerd. De invloed van de verschillende behandelingen op de PCP-concentratie in de grond in de lysimeters is te zien in tabel 5.1 en figuur 5.2. Met uitzondering van de onder water gezette lysimeter 10 is geen significant verschil waar te nemen in het verloop van afbraak noch in de restconcentratie van PCP in de lysimeters. De maatregelen die op de aerobe lysimeters zijn uitgevoerd stimuleren de afbraak van PCP niet, maar remmen deze evenmin.

In de onderstaande alineas wordt de invloed van de verschillende maatregelen apart besproken.

Een herverdeling van PCP en microorganismen als gevolg van 1x in de 3 weken BEWERKEN bleek geen versnelde PCP-afbraak te veroorzaken. Mogelijke verklaringen zijn:

- er is geen transportlimitatie, op plaatsen waar PCP beschikbaar is bevinden zich bacteriën;
- het bewerken geeft slechts een herverdeling van grond op macroschaal terwijl transportlimitatie zich op micro-schaal afspeelt.

Wel treedt een duidelijke structuurverbetering van de grond op. Zoals verwacht is de zuurstofbeschikbaarheid voor de afbraaksnelheid ook geen belemmerende factor. Dit wijkt af van grondbewerking van met olie verontreinigde grond (zie HOEKS et al., 1988). Volgens berekeningen kan er in de lysimeters door PCP-afbraak maximaal 0.58 ml zuurstof/kg.dag worden verbruikt. Zelfs in lysimeters met compost blijkt uit bijlage 11 slechts een geringe afname van het zuurstofpercentage op te treden.

BEMESTEN heeft (bij de hoeveelheden die in dit experiment zijn toegevoegd) geen positief of negatief effect op de omzettingssnelheid. Dit kan betekenen dat de PCP-afbrekende bacteriën geen tekort hebben aan N en P.

COMPOSTEREN zou de PCP-afbraak op verschillende manieren kunnen beinvloeden, namelijk:

- verlaging van beschikbaarheid van PCP voor de micro-organismen door adsorptie aan compost;

- verlaging van de toxiciteit van PCP voor bacteriën door adsorptie;
- aanvoer van voedingsstoffen en microorganismen;
- verhogen van de temperatuur;
- structuurverbetering van de grond.

Netto bleken deze factoren geen effect te hebben. In het percolaat treedt wel een sterke verhoging van TOC (bijlage 7) en nitraat-concentratie (bijlage 8) op.

AFDEKKING van de grond gaf voor de bovenste 10-20 cm slechts een vertraging van het temperatuurseffect van de buitenlucht en een geringe temperatuursverhoging bij zonneschijn (zie bijlage 6). Er ontstond door deze wijze van afdekken geen significante temperatuurs-verhoging en zeker geen verhoogde afname van de PCP. Een nadeel van deze wijze van afdekken was, dat grond die niet in contact kwam met neerslag opdroogde,terwijl grond die door gaten in het plastic wel in contact kwam met neerslag "blubber" werd.

Het ONDER WATER zetten van de verontreinigde grond heeft tot gevolg dat de PCP-afbraak sneller stagneert (na 11 wkn) dan in de andere lysimeters. Blijkbaar treedt anaerobie op in de grond en zijn er (nog) geen micro-organismen aanwezig die in staat zijn PCP d.m.v. een reductief mechanisme af te breken. Door instelling van het sorptie-evenwicht stijgt dan de PCP-concentratie in het percolaat snel (tabel 5.2).

Ook in het lab is een experiment uitgevoerd waarbij de invloed van de verschillende maatregelen op de PCP-concentratie in een slurry van de lysimetergrond is onderzocht (tabel 5.4). Het enten met een zelf opgehoopte PCP-afbrekende bacteriecultuur en het verhogen van de pH zijn hierbij als nieuwe maatregelen getest.

Het toevoegen van extra PCP-afbrekende bacteriën aan de verontreinigde grond kan alleen een verhoging van de afbraaksnelheid geven als er sprake is van transportlimitatie. In dit geval is PCP wel in de oplossing aanwezig maar op plaatsen waar geen PCP-afbrekende bacteriën zijn. Het transport van PCP naar de bacterie of van de bacterie naar PCP is dus limiterend. De PCP concentratie in de grond is, zeker in vergelijking met de hoeveelheid organische stof, te laag om een grote biomassa PCP-afbrekende bacteriën in de grond te doen ontstaan. Het is dus zeer wel mogelijk dat op plaatsen in de grond wel PCP maar geen PCP-afbrekers aanwezig zijn. Theoretisch kan een verdubbeling van het aantal PCP-afbrekende bacteriën een verdubbeling van de afbraaksnelheid opleveren. Zo vinden EDGEHILL & FINN (1983) dat een hogere entdikte (mg droge biomassa per kg grond) leidt tot een snellere PCP-afbraak bij veldexperimenten.

Ook een pH-verhoging zou perspectieven kunnen bieden wat betreft het verhogen van de afbraaksnelheid. De oplosbaarheid van geprecipiteerd PCP neemt met een oplopende pH sterk toe. Ook uit eigen waarnemingen is dit gebleken. Hierbij werd bij 20 oC voor een pH van 5.1, 7.3, 8.3 en 9.3 een oplosbaarheid van resp. 27, 2000, 2800 en 45000 mg/l gevonden. Omdat er aanwijzingen zijn, dat de pH in de nabijheid van kleideeltjes vaak aanzienlijk lager is dan de pH in de bodemoplossing (BOLT, 1982), kan een kleine pH-verhoging al een sterke verhoging van de oplosbaarheid tot gevolg hebben (zie fig. 2.2).

Bovendien is uit de literatuur gebleken dat adsorptie van PCP afneemt met een toenemende pH (LAGAS et al., 1986), zodat via desorptie meer PCP beschikbaar kan komen voor microbiële afbraak.

Tabel 5.4 De PCP-concentratie in grond en in water, van grondsuspensies na 1 of 2 weken te zijn blootgesteld aan een behandeling, onder toevoeging van een buffer met resp. pH=7.3 of 8.5). De PCP-concentratie op t=0 is 27 mg/kg. Gewichtsverhouding grond:water = 1:1.

behandeling	t (weken)	[PCP]t in grond / water (mg/kg) (µg/l)	pH	[PCP]t in grond / water (mg/kg) (µg/l)	pH
geen(anaeroob)	2	25 / 12	7.5	25 / 82	8.3
schudden	1	24 / 13	7.6	27 /108	8.2
schudden	1	14 / 12	7.5	14 / 9	7.9
schudden	2	17 / 25	7.7	17 / 59	8.6
schudden+mest	1	15 / 12	6.8	17 / 17	7.5
schudden+mest	2	12 / 8	7.5	15 / 38	7.8
schudden+compost	1	18 / 13	7.5	27 /138	8.2
schudden+compost	2	16 / 11	7.5	16 / 10	7.9
schudden+enten *	1	14 / 14	7.5	15 / 14	7.9
schudden+enten *	2	13 / 9	7.5	-	
schudden+enten **	1	14 / 9	7.3	-	
schudden+enten **	1	11 / 8	7.5	-	

*= geënt met 8 mg droge biomassa/kg grond, **= geënt met 150 mg ds/kg.

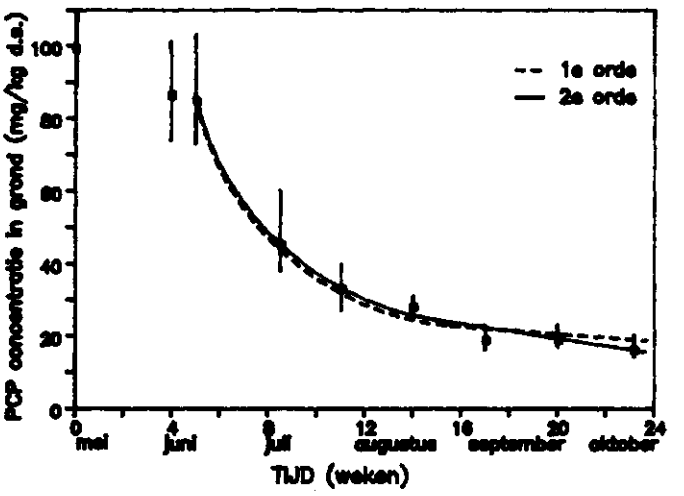
Zoals te zien is in tabel 5.4 treedt geen duidelijk verschil op in de gemeten PCP-concentraties in de aerobe grondsuspensies. Maatregelen zoals bemesten, composteren en enten blijken niet te resulteren in een verlaging van de restconcentratie PCP in de grond. Ook een pH-verhoging, hoewel deze vanwege de grote buffercapaciteit van de grond moeilijk bleek te verwezelijken, heeft geen effect op de PCP-concentratie. In de anaerobe grondsuspensies vindt geen chemische of microbiologische afbraak plaats. Daarnaast is ook in 2 andere grondsuspensies de afbraak niet op gang gekomen. Het is moeilijk hiervoor een oorzaak aan te geven.

In de aerobe suspensies wordt binnen 1 week in de grond een gemiddelde concentratie PCP bereikt van ca. 15 mg/kg en deze concentratie is ook na 2 weken nog aanwezig. De afbraaksnelheid na een week schudden is dus zeer laag en geeft geen significante verlaging van de PCP-concentratie. Daarentegen is de PCP concentratie in de waterfase laag, ook t.o.v. de 2 aerobe suspensies waarin de afbraak niet op gang kwam, en bedraagt in een enkel geval zelfs 8 µg/l. Over restconcentraties van PCP in de grond en water zal in par. 5.4 verder worden ingegaan.

5.3 Modellering van de PCP-afbraak in de lysimeters

De afname van de PCP-concentratie in de aerobe lysimeters geeft een zeker verloop te zien dat kan worden beschreven met een model. Met behulp van een model is het concentratieverloop in de verontreinigde grond voor de toekomst en in andere gevallen waarin PCP-verontreiniging is aangetroffen globaal te schatten.

Na het aanbrengen van de verontreinigde grond in de lysimeters treedt eerst een adaptatiefase op waarin de bacteriepopulatie zich gereed maakt voor de afbraak van PCP. De bacteriepopulatie maakt zich gereed door inductie, verandering of aanmaak van enzymsystemen en/of groei van micro-organismen. Deze fase uit zich door een geringe afbraak van PCP (zie figuur 5.3). Na deze fase van ca. 5 weken zien we een snelle afbraak van PCP. Nadat 50% van de PCP is verdwenen neemt de afbraaksnelheid weer snel af.
Vooralsnog blijken 2 simpele modellen, een eerste-orde-model met een basislijn van 17 mg PCP/kg en een tweede-orde-model, redelijk op de afbraakcurve te fitten (zie figuur 5.3).



Figuur 5.3 Gemiddelde PCP concentratie in de aerobe lysimeters(punten) en berekend concentratieverloop met 1e en 2e orde reactiemodel (lijnen)

Een eerste-orde-model voldoet aan de vergelijking: dC/dt = -k(C).
Na integreren ontstaat: [PCP]x = [PCP]o * e^(-k * t) waarbij

t = tijd(dagen)
[PCP]t= concentratie PCP(mg/kg) op t= t
[PCP]o= concentratie PCP(mg/kg) op t= 0 (35 dg. na start)
k = snelheidsconstante(1/dag).

Indien 17 mg PCP/kg als basislijn wordt genomen verandert deze vergelijking in: [PCP]t = ([PCP]o - 17) * e^(-k * t) + 17.
Als k-waarde is 0.033 1/dag gekozen (figuur 5.3). Dit eerste-orde-model met een basislijn van 17 mg/kg gaat uit van een deel PCP

dat makkelijk beschikbaar is voor de bacterie en een deel dat niet beschikbaar is, een zogenaamde residuconcentratie die sterk aan de grond is gebonden en 17 mg/kg bedraagt.

Een tweede-orde-model wordt beschreven door: $dC/dt = -k * C^2$. Na integreren ontstaat de vergelijking $1/[PCP]t = k*t + 1/[PCP]o$, De k-waarde die de afbraakcurve het best benadert is 0.0004 per dag. Volgens het tweede-orde-model zou de PCP-concentraties na 1 jaar nog ongeveer 6 mg/kg zijn.

Uit de laboratorium-experimenten blijkt, dat er inderdaad waarschijnlijk sprake is van een soort residuconcentratie (par. 5.5), zodat het tweede-orde-model in de toekomst niet de juiste concentratie PCP lijkt te kunnen schatten.

5.4 Kd-waarden in steriele grondsuspensies

De verdelingscoëfficient Kd geeft aan hoe de PCP-concentraties in grond en water zich tot elkaar verhouden. De Kd kan zo een indruk geven van de sterkte waarmee PCP aan de grond gebonden is. In niet steriele experimenten is de Kd al verschillende malen bepaald. Die Kd's bedroegen 300 tot 1500 l/kg.

Deze Kd's worden echter beinvloed door de afbraak van PCP door bacteriën. De bacteriën kunnen, door opgelost PCP snel af te breken, ervoor zorgen dat de PCP in oplossing geen kans krijgt om in evenwicht te komen met aan grond gebonden PCP en verhogen zo de Kd. Door sterilisatie is de activiteit van bacteriën uitgeschakeld en kan het sorptie-evenwicht (Kd) worden bepaald.

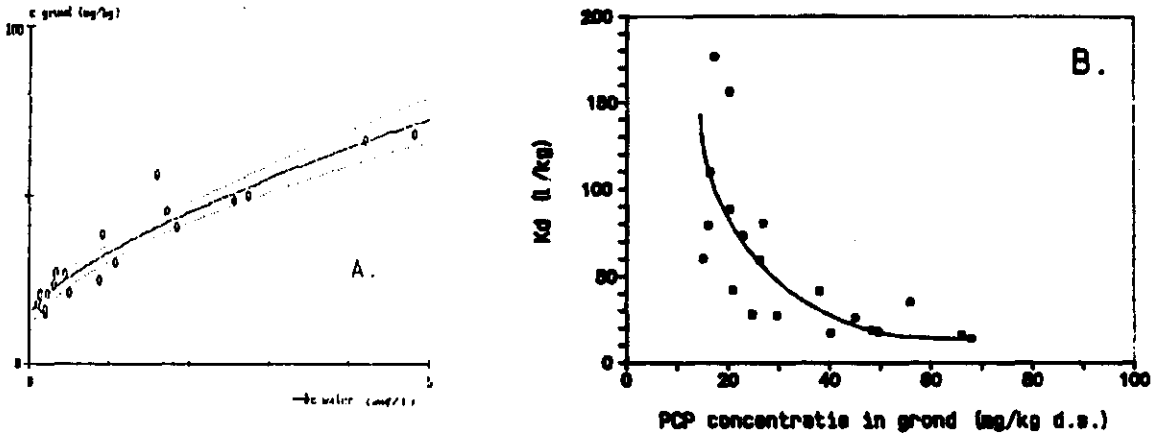
Tabel 5.5 Schudproef met gesteriliseerde grond uit lysimeter 4. (20 g veldnatte grond + 100 ml water, autoclaveren)

PCP conc.voor sterilisatie (mg/kg d.s.)	PCP conc. in water (mg/l)	PCP conc. in grond (mg/kg d.s.)	pH	Kd (l/kg)
94	13	63	7.3	5.0
31	3.9	23	7.4	5.9

Uit tabel 5.5 is het moeilijk conclusies te trekken omtrent het sorptie-evenwicht in afhankelijkheid van de concentratie. Het is waarschijnlijk dat autoclaveren de structuur van de grond en m.n. van de organische stof beinvloedt waardoor het sorptie-evenwicht wordt veranderd. Opvallend is ook dat analyse van de grondsuspensie na autoclaveren ca. 25% meer PCP oplevert dan ervoor. Mogelijk verhoogt autoclaveren het extractierendement.

Beter is het om te werken met grond die via gamma-straling is gesteriliseerd. Deze methode laat de bodemstructuur onaangetast.

In figuur 5.4 is weergegeven hoe de Kd verandert naarmate de concentratie PCP in de grond afneemt (door microbiële afbraak!).



Figuur 5.4 a. Desorptie-isotherm (punten) gefit met een Freundlich-vergelijking (lijn) b. Kd van PCP in relatie tot de concentratie in de grond Gamma-gesteriliseerde schudproef, grond: water = 1: 2

Uit deze figuur blijkt dat bij lage concentraties, PCP sterker is gebonden aan de grond. M.a.w. het makkelijk desorbeerbaar PCP is als eerste afgebroken door micro-organismen. Deze constatering bevestigt nogmaals dat stagnatie van de afbraak in de lysimeters (zie par. 5.1) te verklaren is door een toegenomen bindingssterkte van PCP aan de grond. Ook door LAGAS et al. (1986) wordt melding gemaakt van een moeilijk en een makkelijk te desorberen deel bij sorptiegedrag van chloorfenolen.

Figuur 5.4b is afgeleid uit de desorptie-isotherm die in figuur 5.4 is weergegeven. Een Freudlich-isotherm bleek redelijk op de gemeten waarden te fitten. De Freundlich-isotherm wordt uitgedrukt als:

$$C(\text{geadsorbeerd}) = K * C(\text{oplossing})^n + C(\text{irreversibel})$$

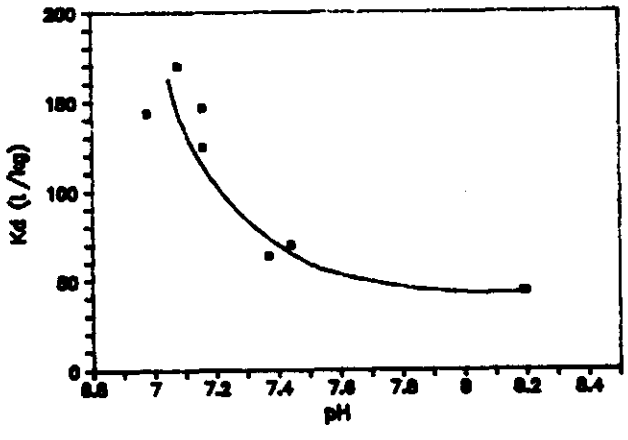
Hierbij is K de Freundlich-constante en n is de mate van lineariteit. Gefit op de gemeten waarden is K=19 (1/kg)^0.3, n=0.7 en de hoeveelheid irreversibel gebonden PCP, C(irreversibel)=13.5 mg/kg. Aangezien n ongelijk is aan 1, kan de Freundlich-constante niet gelijk gesteld worden met de Kd. De desorptie bleek slecht door een Langmuir-vergelijking te beschrijven (zie bijlage 14).

In tabel 5.6 is te zien dat toevoegen van compost een verhoging van de Kd tot gevolg heeft. Uit deze tabel is echter op te maken dat toevoegen van compost tevens een pH-verhoging van 0.3 eenheden heeft veroorzaakt. Het is dus onduidelijk of de toegenomen adsorptie een gevolg is van een verhoogd organisch stofgehalte of van een pH-verhoging. In de lysimeters zijn deze effecten niet waargenomen, maar hier was de toegevoegde hoeveelheid compost niet zo groot als in het laboratoriumexperiment (3,6 en 10% resp.).

Tabel 5.6 Schudproef met gesteriliseerde grond (gamma-straling) in grond met en zonder compost bij verschillende PCP-concentraties.

onbehandelde grond				grond met 10% compost			
C grond (mg/kg)	C water (mg/l)	pH	Kd (l/kg)	C grond (mg/kg)	C water (mg/l)	pH	Kd (l/kg)
68	4.8	7.6	14	85	1.4	7.3	60
66	4.2	7.6	16	78	1.9	7.3	40
56	1.6	7.6	35	65	0.9	7.3	72
21	0.5	7.5	42	27	0.4	7.3	70
12	0.2	7.7	60	22	0.2	7.3	100

In figuur 5.5 is weergegeven hoe de Kd afhangt van de pH. In het pH-gebied van 7.0 tot 8.2 blijkt de Kd af te nemen van ongeveer 170 tot 45. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat in het pH-gebied van 7 tot 8.2 de oplosbaarheid van PCP sterk toeneemt, nl van ca. 2 tot 28 g/l. Verder is organische stof in de grond bij een hogere pH waarschijnlijk negatief geladen waardoor fenolaat-adsorptie moeilijk wordt. Vanwege een zeer sterk bufferend vermogen van de grond zijn er alleen waarnemingen gedaan in het pH-gebied groter dan 7. Helaas biedt het resultaat van dit experiment voor de verontreinigde grond in de lysimeters geen perspectief om de PCP-beschikbaarheid te verhogen. De grond heeft namelijk al een pH van 7.5 en een pH-verhoging in dat gebied heeft nauwelijks effect op de Kd.



Figuur 5.5 De invloed van de pH op het sorptie-evenwicht (Kd) in grond in gamma-gesteriliseerde batches, schudverhouding grond:water = 1:2

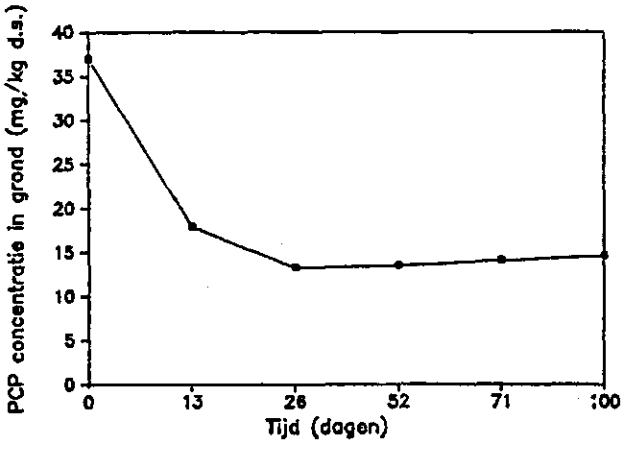
5.4 De beschikbaarheid van PCP in de grond

De beschikbaarheid van PCP voor het (micro)biologische leven in de verontreinigde grond is afhankelijk van de concentratie PCP in het grondwater. Hoewel weinig bekend is over de mogelijkheden van micro-organismen om in de bodem geprecipiteerd of geadsorbeerd substraat direct op te nemen wordt er in het algemeen aangenomen dat micro-organismen voornamelijk afhankelijk zijn van opgeloste voedingsstoffen. Een lage beschikbaarheid van PCP in de bodem zal de opname van PCP en het toxisch effect voor planten en bodemdieren verminderen. Aan de andere kant zal een lage beschikbaarheid van PCP betekenen dat de afbraak van PCP door bacteriën zal verminderen en zelfs nul kan worden. Indien er bacteriën zijn die op PCP groeien (zie par. 5.7) dan zal de afbraaksnelheid nul zijn zodra de PCP concentratie de drempelwaarde bereikt waarbij het voor de bacterie niet meer rendabel is om PCP op te nemen en af te breken.

In de lysimeters (figuur 5.1) blijkt de afbraaksnelheid van PCP sterk te stagneren zodra de PCP concentratie de 15 a 20 mg/kg bereikt. Uit tabel 5.4 lijkt de indruk gerechtvaardigd dat in de grond een residuconcentratie PCP achterblijft. Wat is hiervan de oorzaak? In tabel 5.7 en figuur 5.6 is weergegeven hoe hoog de PCP concentratie na lang schudden in een grondsuspensie is.

Tabel 5.7 Schudproef met een grondsuspensie (20 g grond + 40 ml water) met een PCP concentratie van ca. 40 mg/kg.

t (dgn)	grond PCP (mg/kg ds)	water PCP (ug/l)	pH	Kd (l/kg)
0.2	37.0	41	8.0	900
13	17.9	34	7.6	530
26	13.3	37	7.8	360
52	13.5	42	7.8	320
71	14.1	39	8.4	360
100	14.6	30	7.6	490



Figuur 5.6 Afname van PCP in grond in een schudproef als functie van de tijd. grond:water = 1:1 (naar tabel 5.7)

Te zien is dat PCP een restconcentratie van ca. 14 mg/kg bereikt. Dit is in overeenstemming met de resultaten uit de steriele schudproeven (par. 5.4) waar berekend is dat de hoeveelheid irreversibel gebonden PCP 13.5 mg/kg bedraagt.

Opvallend in tabel 5.7 is de lage PCP-concentratie in de waterfase in vergelijking met die in steriele schudproeven (tabel 5.5 en 5.6). De PCP-afbrekende bacteriën zijn hiervoor verantwoordelijk. Toch neemt ondanks de aanwezigheid van bacteriën de concentratie PCP in de grond niet significant af. Blijkbaar is de beschikbaarheid (aanvoer) van PCP voor bacteriën, die afhankelijk is van de desorptie- en oplossnelheid, laag. De afbraaksnelheid van PCP zal afnemen zodra de desorptie- en oplossnelheid van PCP afneemt. Als de drempelconcentratie voor de bacteriën gelijk is aan de concentratie die op basis van het sorptie-evenwicht verwacht kan worden, is er een situatie ontstaan waarin zowel desorptie als afbraak van PCP gestagneerd zijn.

PCP dat in geprecipiteerde (kristal)vorm in de grond aanwezig is lost voor een groot deel makkelijk op. Er kunnen echter ook geisoleerde kristallen in de grond aanwezig zijn die moeilijk oplossen. Het aandeel van geisoleerd peprecipiteerd PCP is waarschijnlijk klein t.o.v. geadsorbeerd PCP.

In eerste instantie is als oorzaak voor het stagneren van de PCP-afbraak ook nog gedacht aan een verslechtering van milieuomstandigheden zoals het ophopen van toxische intermediaren. Echter door instelling van het sorptie-evenwicht zou dan in de grondsuspensies een hogere PCP-concentratie in de waterfase worden verwacht (par. 5.4)

Een lage desorptie- en oplossnelheid van PCP in de grond verklaart ook waarom maatregelen zoals bemesten, composteren, bewerken of enten geen invloed hebben op de hoogte van de residu-concentratie.

Ook VALO & SAKINOJA-SALONEN (1986) vonden een residu-concentratie die werd vastgesteld op 15-30 mg PCP/kg grond.

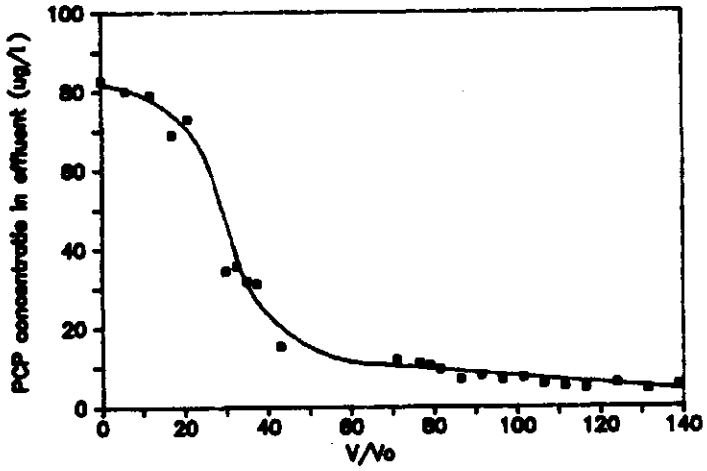
Indien de beschikbaarheid van PCP in de grond voor PCP-afbrekende bacteriën zo laag is, zou men zich af kunnen vragen in hoeverre de grond nog een bedreiging vormt voor het milieu en de volksgezondheid. In de grond blijken wormen zich te kunnen handhaven en flora lijkt zich niet te storen aan de residuconcentratie PCP getuige de weelderige groei (bijlage 9). Analyse van PCP in gewas en bodemdieren zou inzicht kunnen geven in de beschikbaarheid van PCP voor flora en fauna. Mede aan de hand van dergelijke onderzoeken zouden aanwijzingen kunnen worden gevonden ter beoordeling van de vraag in welke mate dergelijke verontreinigde bodems een bedreiging voor het milieu en/of volksgezondheid oplevert.

5.6 Desorptiekinetiek

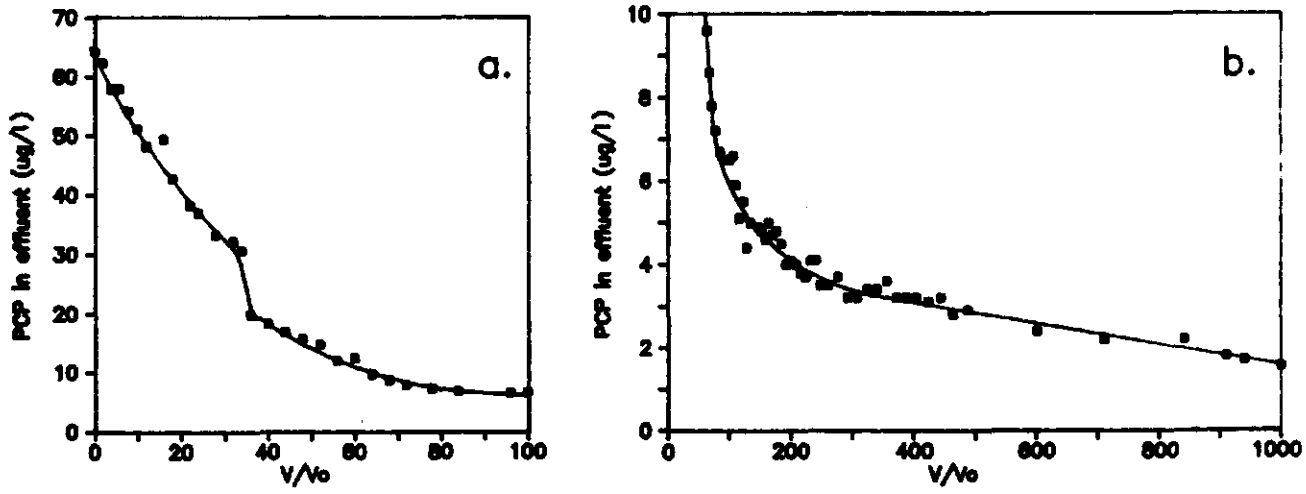
De desorptiesnelheid zoals die wordt bepaald via kolomexperimenten geeft een indruk van de sterkte van de adsorptie.
Bij de interpretatie van de resultaten moet rekening gehouden worden met de een aantal zaken, o.a.:

- het wateroplosbare organische materiaal spoelt snel uit de grond (sterk gele kleur van effluent). Bij uitvoering van de analyse is gebleken, dat PCP gebonden wordt aan deze fractie. De adsorptie-capaciteit van de grond kan hierdoor in meer of mindere mate afnemen;
- in een niet-gesteriliseerde kolom kan in principe bij lage flow-snelheden afbraak van PCP optreden.

Ook doorbraak van een niet gebonden component, in dit geval nitraat, is gemeten. Nitraatdoorbraak treedt op na 20 min., d.w.z het water-gevuld poriënvolume (Vo) is 2.0 ml.



Figuur 5.7 Desorptie van PCP in een grondkolom die vooraf verzadigd is met een PCP-oplossing van 0.1 mg/l



Figuur 5.8 Desorptie van PCP in een kolom met 4.86 g verontreinigde grond
a. Detail van de eerste 100 doorgespoelde porienvolumes
b. Detail van het lage concentratiegebied 0-10 µg PCP/l effluent

In de beide kolomexperimenten (figuur 5.7 en 5.8) is te zien dat de desorptiesnelheid langzaam afneemt. Na doorspoeling van 60 poriënvolumes neemt de PCP-concentratie in het effluent nog slechts langzaam af. Er is een zeer lange naleveringstijd, zelfs na het doorspoelen van 140 resp. 1000 poriënvolumes is de PCP-concentratie nog 5 resp. 2.5 µg/l. In totaal is van de grond in de kolommen 1.5 resp. 2 mg PCP/kg d.s. gedesorbeerd.

Analyse van de grond uit de kolom na uitputtende desorptie levert nog steeds 13.7 resp. 13.5 mg/kg d.s. op. In het laatste geval was de beginconcentratie ca. 16 mg PCP/kg d.s. De massabalans is dus kloppend. Dit impliceert dat het volgend groeiseizoen, op basis van desorptiegegevens alleen, een significante daling van de PCP-concentratie nauwelijks te verwachten is.

In figuur 5.8 is tevens een knik in de desorptiecurve waar te nemen. Deze is niet toe te schrijven aan een flowverandering. Voor de vorm van de knik in de desorptiecurve is vooralsnog geen verklaring gevonden.

5.7 Groei van bacteriën op PCP uit de verontreinigde grond

In tabel 5.8 zijn de resultaten van het ophopingsexperiment weergegeven.

Tabel 5.8 Schudproef waarbij PCP-afbrekende bacteriën in 4 fasen (a,b,c en d) worden opgehoopt. De nieuwe ophoping wordt steeds geënt met 10 ml oude ophoping.

toegevoegd- = aan het monster toegevoegde hoeveelheid PCP,
t = schudtijd,
c-grond = concentratie PCP in grond na t dagen schudden,
c-water = concentratie PCP in waterfase na t dagen schudden,
v = gemiddelde afbraaksnelheid,
dechl.gr. = dechloreringsgraad is het percentage chloride dat van PCP wordt afgesplitst

monster	fase	toegevoegd (mg/l)	t (dagen)	c-grond (mg/kg)	c-water (ug/l)	v (mg/l.dag)	pH	dechl.gr. (gew.%)
1	a	100	7	15.6	32	14	-	-
	b	110	11	-	35	10	7.0	120
	c	200	14	-	59	14	6.4	125
	d	250	7	-	101	36	5.8	-
2	a	100	7	15.1	4000	13	-	-
	b	110	11	-	31	10	6.4	93
	c	200	7	-	97	29	6.5	90
	d	250	7	-	8100	35	6.2	-
3	a	100	11	61.9	87	9	-	-
	b	300	7	-	164	43	6.3	96
	c	200	7	-	101	29	6.5	109
	d	20	7	-	91	3	7.2	-
	d	500	7	-	565000	0	6.8	-
4	a	100	11	21.7	176	9	-	-
	b	150	7	-	143	21	6.7	98
	c	200	7	-	147	29	6.3	104
	d	500	7	-	513000	0	6.8	-

De bacterie-populatie in de verontreinigde grond kan groeien op PCP, ofwel PCP kan gebruikt worden als enige energie- en koolstofbron. Dit blijkt uit het ophopingsexperiment (tabel 5.8) waar de bacteriën na elke verdunningsfase de toegevoerde substraat-PCP snel blijven consumeren terwijl geen andere energiebronnen aanwezig zijn. De gemiddelde snelheid waarmee ze dit doen is hoog en bedraagt in een enkel geval zelfs 43 mg/l.dag. Een concentratie van 500 mg/l blijkt echter toxisch te zijn voor de bacteriën en er treedt geen afbraak meer op.

De bacteriepopulatie uit de lysimeters heeft de potentie om PCP volledig te dechloreren. In tabel 5.8 is het percentage chloride weergegeven dat in de ophoping vrijkomt uit PCP. Indien PCP volledig wordt gedechloreerd (alle Cl afgesplitst) dan onstaat uit 100 mg PCP/l (100 x 5 x 35.5/266=) 66.7 mg Cl /l.

Het is niet met zekerheid te zeggen dat ook in de lysimeters volledige dechlorering optreedt. Vanwege een hoge achtergrondconcentratie Cl- in het percolaat (bijlage 8) is het moeilijk uitspraken te doen over de dechloreringsgraad. Tot nog toe zijn in monsters uit de aerobe lysimeters geen hoge concentraties polaire gechloreerde intermediaren gedetecteerd. Die hadden dan nl. op het chromatogram van de GC-analyse tot uiting moeten komen. In een anaeroob watermonster en een watermonster uit een schudproef zijn wel pieken in het chromatogram te zien (bijlage 12).

De biomassaproductie (mg ds/l) kan geschat worden door aan te nemen dat PCP wordt gemineraliseerd waarvan 22% C-PCP wordt omgezet in C-eiwit, en dat de molverhouding C:N:P in eiwit is 100:10:1 en droge stof uit 45% eiwit bestaat. Bij afbraak van 100 mg PCP/l ontstaat dan 15 mg ds.

Een aantal ophopingen zijn uitgeplaat en er bleken 3 soorten bacteriën aanwezig te zijn. De kolonies kunnen als volgt worden gekarakteriseerd: kleine bleekwitte bacteriën, witte actinomyceet, grote bleekwitte bacteriën in een verhouding van 100:7:4. Om te testen welke bacteriesoort verantwoordelijk is voor de PCP-afbraak zijn van ieder soort enkele kolonies in erlenmeyers met 50 mg PCP/l standaardmedium gebracht en op de schudder geplaatst. Hetzelfde werd ook met een mengsel van de 3 soorten bacteriën gedaan. Na 1 week schudden bleek alleen het mengsel de PCP te hebben afgebroken. Dit zou kunnen betekenen dat de afbraak in de grond wordt uitgevoerd door een mengcultuur i.p.v. een reincultuur.

De concentratie PCP in de waterfase zakt niet beneden de 30 µg/l (tabel 5.8). Waarschijnlijk is dit de drempelconcentratie (concentratie waarbeneden geen netto energiewinst bij de omzetting van PCP wordt verkregen) voor de bacteriën. Opvallend is dat deze gemeten drempelconcentratie hoger is dan die in het experiment uit tabel 5.4 (10 µg/l). De verklaring hiervoor zou de grond/water verhouding kunnen zijn, die 0 resp. 1 bedraagt. Hoe hoger de grond/water verhouding hoe meer vestigingsplaatsen voor de bacteriën op het grondoppervlak. Het is bekend dat aan oppervlakten gehechte bacteriën vaak sneller en efficiënter hun substraat kunnen afbreken.

Het is daarom niet onwaarschijnlijk dat de drempelconcentratie in veldvochtige grond kleiner is dan 10 µg/l. Bij een lagere drempelconcentratie zal meer PCP van de grond desorberen en zal de uitspoeling uit de grond verminderen.

Bij co-metabolische afbraak van PCP bestaat geen drempelconcentratie en kan in principe alle reversibel gebonden PCP afgebroken worden waardoor de beschikbaarheid en uitspoeling van PCP nul wordt.

6 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

6.1 Conclusies

Pentachloorfenol (PCP) in verontreinigde grond met een beginconcentratie van ca. 100 mg/kg wordt microbiologisch afgebroken. De in de grond aanwezige bacteriepopulatie groeit op PCP en kan deze ook volledig dechloreren.

De afbraak van PCP in de lysimeters stagneert sterk als een concentratie van 20 mg/kg wordt bereikt. Dit geldt ook voor suspensies van de verontreinigde grond in het laboratorium waar de zogenaamde residuconcentratie ca. 14 mg/kg bedraagt. De residuconcentratie is een gevolg van lage desorptie- en oplossnelheden waardoor voor de bacteriën weinig of geen PCP meer beschikbaar is om af te breken. De PCP in de grond bestaat dus uit een zwak en een sterk gebonden deel.

Maatregelen zoals bewerken, bemesten en composteren blijken geen significant effect te hebben op de afbraaksnelheid van PCP in de grond in vergelijking met de referentie-situatie (zonder specifieke maatregelen). Een pH-verhoging verhoogt de beschikbaarheid van PCP niet.

PCP wordt in de grond vooralsnog alleen aeroob afgebroken. Het onder water zetten van de grond heeft tot gevolg dat afbraak eerder stagneert (door anaerobie).

De uitspoeling van PCP uit de aerobe lysimeters is relatief gering door microbiële afbraak van PCP en mogelijk ook adsorptie aan de zandlaag. De percolaatconcentraties lopen uiteen van 0.2 tot 0.6 µg PCP/l, terwijl de C-toetsingswaarde voor grondwater 1.5 µg/l bedraagt.

De bacteriën breken de PCP af tot een drempelconcentratie die lager is dan 10 µg/l. Hoe lager de drempelconcentratie, hoe meer PCP zal desorberen en oplossen van de grond. Indien de drempelconcentratie van de bacteriën sterk zou dalen is het mogelijk de residuconcentratie met 1 à 2 mg PCP/kg te verlagen, zo blijkt uit het kolomexperiment. Het residu dat dan ontstaat is zeer sterk gebonden aan de grond.

Na één "groeiseizoen" is de PCP-concentratie weliswaar sterk teruggelopen (tot ca. 20 mg/kg), doch nog steeds hoger dan de C-toetsingswaarde van 5 mg/kg.

6.2 Aanbevelingen voor nader onderzoek

Na dit eerste onderzoeksjaar zijn er vragen overgebleven en nieuwe vragen naar voren gekomen die nader moeten worden bestudeerd. De belangrijkste aandachtspunten en ideeën voor vervolgonderzoek worden nu kort aangegeven.

- De PCP-concentratie in het drainwater uit de met verontreinigde grond gevulde lysimeters bedroeg al vrij snel na aanvang van het veldonderzoek 0.2 à 0.6 µg/l. Het is in dat stadium niet zo waarschijnlijk dat er dan al sprake is van doorbraak door het "zandbed" van 70 cm dikte. Niettemin is de concentratie in genoemd percolaat duidelijk hoger dan in de blanco-opstelling. Hoe kan dit verklaard worden? Wellicht bieden ondersteunende adsorptieproeven met schoon zand (van het zelfde type als in de lysimeters gebruikt als basiszand) hiertoe meer inzicht. Daarbij dient dan een concentratiebereik van 0 tot 100 mg PCP/kg te worden toegepast (pH 7). Ook het effect van tijd op het adsorptieproces is van belang.
- In de laboratorium-experimenten was de "drempelwaarde" 10 à 30 µg/l. Waaruit blijkt of kan worden geconcludeerd dat het hier inderdaad om een drempelwaarde gaat, d.w.z. dat de bacteriën onder die waarde de PCP niet meer afbreken? In dit verband is het wellicht zinvol om nader te onderzoeken of er organismen bestaan die PCP co-metabolisch kunnen afbreken (zodat een eventuele drempelconcentratie geen rol meer hoeft te spelen, en de PCP-concentratie in de waterfase verder kan worden gereduceerd). Entingsmogelijkheden dienen dan te worden onderzocht.
- Kan de stroomsnelheid in een uitlogingsproef nog effect hebben op de concentratie in oplossing, of is er inderdaad sprake van evenwicht?
- Kan desorptie versneld worden? PCP kan blijkbaar uit de grond verwijderd worden met een extractiemiddel (aanzuren en extractie met tolueen).
- Bestaat er bij schudproeven een effect van de schudtijd op de evenwichts-instelling (Kd-waarden)?
- De Kd blijkt sterk toe te nemen als de totaalconcentratie in de grond beneden 20 mg/kg zakt. Hoe kan dit verklaard worden? Hierbij lijkt adsorptie aan organische stof en aan oxiden een mogelijke rol te spelen. Van belang kan ook zijn: adsorptie door indringing van PCP in het oppervlak van adsorberende deeltjes, waardoor bacteriën er niet bij kunnen (fysische belemmering).
Het voorkomen van PCP in onoplosbare vorm lijkt onwaarschijnlijk: als 100 mg/kg totaal opgelost is in het bodemvocht, dan is de concentratie (100 mg/kg)/(0.15 l/kg) = 667 mg/l. Bij pH 7 bedraagt de oplosbaarheid 2000 mg/l, dus alles kan oplossen.
- Algemeen: Kd-waarden dienen te worden bepaald in steriele grond, zodat er geen afbraak kan optreden (dus: grond steriliseren of proef uitvoeren bij 4 °C). Kortdurende experimenten geven geen oplossing, omdat de afbraaksnelheid groter is dan de desorptiesnelheid; evenwicht wordt dus nooit bereikt.
- Zijn er wellicht mogelijkheden om de restverontreiniging verder af te breken, bijv. als "slurry", onder voortdurend roeren, zoals bij sommige andere gechloreerde koolwaterstoffen bleek te werken?
- In principe zijn er - gezien de bevindingen tot nu toe - voor het vervolgonderzoek geen 10 lysimeters noodzakelijk. Volstaan zou kunnen worden met ca. 5 stuks. Dan bieden de overige vijf lysimeters plaats voor proeven met andere gechloreerde koolwaterstoffen. Welke stoffen daarvoor in aanmerking komen, dient nader te worden bestudeerd, in overleg met andere onderzoekers en betrokkenen uit de praktijk.
- Tenslotte: het is van belang om meer inzicht te hebben in de biologische beschikbaarheid van restconcentraties PCP. Het opstellen van eco-toxicologische toetsen hangt hier direct mee samen. Dergelijk onderzoek, toegespitst op o.a. PCP, is overigens reeds in uitvoering op de hoofdafdeling Milieubescherming van het Staring Centrum.

LITERATUUR

ABRAHAMSSON, K. & T.M. XIE, 1983. Direct determination of trace amounts of chlorophenols in fresh water, waste water and sea water. J. Chromatogr. 279, p. 199-208.

APAJALAHTI, J.H.A. & M.S. SALKINOJA-SALONEN, 1986. Degradation of polychlorinated phenols by Rhodococcus chlororphenolicus. Appl. Biotechnol. 25, p. 62-67.

BAKER, M.D. & C.I. MAYFIELD, 1980. Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil. Water, Air and Soil Pollution 13, p. 411-424.

BOGAARD, E.A.J.M. V.D. 1988. Sanering van bodems, verontreinigd met gechloreerde koolwaterstoffen - een probleemverkenning. Nota 1856 ICW, Wageningen. 53 pp.

BOLT, G.H., 1982. Soil Chemistry Vol. A: Basic elements. 2nd edition, Elsevier, Amsterdam.

CSERJESI, A.J., 1967. The adaptation of fungi to pentachlorophenol and its biodegradation. Can. J. Microbiol.13, p. 1243-1249.

CHOI, J. & S. AOMINE, 1972. Effects of the soil on the activity of pentachlorophenol. Soil Sci. Plant Nutr. 18, p. 255-260.

CHOI, J. & S. AOMINE, 1974. Adsorption of pentachlorophenol by soils. Soil Sci. Plant Nutr.20, p. 135-144.

CHOI, J. & S. AOMINE, 1974. Mechanisms of pentachlorophenol adsorption by soils. Soil Sci. Plant Nutr. 20, p. 371-379.

CURTIS, R.F., 1972. 2,3,4,6-tetrachloroanisole association with musty taint in chickens and microbiological formation. Nature 235, p. 223.

DEUL, P.C., 1987. Mobiliteit en afbreekbaarheid van chloorfenolen in grond. RIVM-rapport nr. 728603002, 53 p.

DOELMAN, P., M. FREDRIX & H. SCHMIERMANN 1987. Microbiologische afbraakprocessen van met bestrijdingsmiddelen verontreinigde gronden. RIN-rapport 87/10, RIN Arnhem. 100 pp. + bijl.

EDGEHILL, R.U. & R.K. FINN, 1983. Microbial treatment of soil to remove pentachlorophenol. Appl. Environ. Microbiol. 45, p. 1122-1125.

GOLDSTEIN, R.M., L.M. MALLORY & M. ALEXANDER, 1985. Reasons for possible failure of inoculation to enhance biodegradation. Appl. Environ. Microbiol. 50, p. 977-983.

HOEKS, J., 1985. Biologische reiniging van vervuilde grond volgens de "landfarming" methode. PATO-Cursus "Bodemverontreiniging met olie, preventie en sanering". TU Delft, 15 p.

HOEKS, J., J. HARMSEN & M. PENNINGS 1988. Biologische reiniging van grond vervuild met gasolie en ruwe olie, volgens de landfarming-methode. Rapport 33 ICW, Wageningen. 46 pp.

IDE, A., Y. NIKI, F. SAKAMOTO, I. WATANABE & H. WATANABE, 1972. Decomposition of pentachlorophenol in paddy soil. Agr. Biol. Chem. 36, p. 1937-1944.

ISAACSON, P.J. & C.R. FRINK, 1984. Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: The role of sediment organic matter. Environ. Sci. Technol. 18, p. 43-48.

KEUNING, S. & D.B. JANSSEN, 1987. Microbiologische afbraak van zwarte en prioritaire stoffen voor het milieubeleid.

KREUK, J.F. DE, & P.I. MUTTZALL 1988. Mogelijkheden voor biologische reiniging van Pentachloorfenolhoudende grond. TNO- Rapport nr. R 88/178, Hoofdgroep Maatschappelijke Technologie TNO, Delft. 13 pp.

KUWATSUKA, S. & M. IGARASHI, 1975. Degradation of PCP in soils II. The relationship between the degradation of PCP and the properties of soil, and the identification of the degradation products of PCP. Soil Sci. Plant Nutr. 21, p. 405-414.

LAGAS, P., M.C. SNELL & H. WYTZES, 1986. Sorptie van chloorfenolen in de bodem. RIVM rapport nr. 728603001. Bilthoven, 73 p.

MADHUN, Y.A., J.L YOUNG & V.H. FREED, 1986. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soils. J. Environ. Qual. 15, p. 64-68.

MURTHY, N.B.K., D.D. KAUFMAN & G.F. FRIES, 1979. Degradation of pentachlorophenol (PCP) in aerobic and anaerobic soil. J. Environ. Sci. Health B 14, p. 1-14.

N.R.L.O. 1986. Onderzoekplan Bodembescherming, bodemkundige aspecten Nota van de Coordinatiecommissie Bodem, 's-Gravenhage, 50 pp.

OVERLEGGROEP KWALITEITSSTANDAARD BODEMONDERZOEK, 1988. Aangepaste voorlopige praktijkrichtlijnen (VPR) voor bemonstering en analyse bij bodemverontreiniging. Amersfoort.

ORANJEWOUD B.V., 1984. Onderzoek naar chloordioxines en chloordibenzofuranen in grond op het terrein van de voormalige timmerfabriek Kingma te Leeuwarden, 6 p.

RESOURCES PLANNING CONSULTANTS, 1988. Scopingrapport chloorfenolen (concept). Delft, 109 p.

ROTT, B., S. NITZ & F. KORTE, 1979. Microbial decomposition of sodium pentachlorophenolate. J. Agric. Food Chem. 27, p. 306-310.

SABER, D.L. & R.L. CRAWFORD, 1985. Isolation and characterization of Flavobacterium strains that degrade pentachlorophenol. Appl. Environ. Microbiol. 50, p. 1512-1518.

SABLJIC, A., 1987. On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure: Application of molecular topology model. Environ. Sci. Technol. 21, p. 358-366.

SCHELLENBERG, K., C. LEUENBERGER & R.P. SCHWARZENBACH, 1984. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. Environ. Sci. Technol. 18, p. 652-657.

SCHNITZER, M., 1978. Humic substances: Chemistry and reactions. Soil organic matter, M.Schitzer & S.U. Kahn (eds.). Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam.

SMITH, J.A. & J.T. NOVAK, 1987. Biodegradation of chlorinated phenols in subsurface soils. Water, Air and Soil Pollut. 33, p. 29-42.

SOCZO, E.R., J.J.M. STAPS & K. VISSCHER 1986. Biotechnologische bodemsanering. Reeks Bodembescherming nr. 59. Staatsuitgeverij 's-Gravenhage. 61 pp.

SUZUKI, T., 1977. Metabolism of pentachlorophenol by a soil microbe. J. Environ. Sci. Health B 12, p. 113-127.

TREVORS, J.T., 1982. Effect of temperature on the degradation of pentachlorophenol by Pseudomonas species. Chemosphere 11, p. 471-475.

TWEEDE KAMER, 1985. Indicatief Meerjarenprogramma Milieubeheer 1986-1990. Vergaderstuk 19204, nrs. 1-2. Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage.

VALO, R. & M. SALKINOJA-SALONEN, 1986. Bioreclamation of chlorophenol-contaminated soil by composting. Appl. Microbiol. Biotechnol. 25, p. 68-75.

VERSCHUEREN, K., 1983. Handbook of environmental data on organic chemicals. Second edition, Van Nostrand Reinhold Company Inc. New York.

VISSCHER & RULKENS 1985. Onderzoek- en Ontwikkelingsprogramma Milieubiotechnologie. Publicatiereeks Milieubeheer nr. 29, Min. van V.R.O.M.

VISSER, W.J.F. 1988. Studie naar modellering van biologische reinigingstechnieken. R.I.V.M.-rapport nr. 738708001. RIVM, Bilthoven.VOORLOPIGE TECHNISCHE COMMISSIE BODEMBESCHERMING, 1986. A bodemkwaliteit. Leidschendam.

V.R.O.M. 1983. Leidraad bodemsanering. Staatsuitgeverij, Den Haag.

V.R.O.M. 1987. De verwijdering van verontreinigde grond. Notitie aan de Tweede Kamer, vergaderjaar 1986-1987, nr. 19925 nrs. 1 - 2. 13 pp.

KERKHOVEN, P. 1986. Naar een beheersing van de grondstromen in de bodemsaneringsmarkt. Reeks Bodembescherming nr. 63. Staatsuitgeverij, Den Haag. 45 p.

WONG, A.S. & D.G. CROSBY, 1981. Photodecomposition of pentachlorophenol in water. J. Agric. Food Chem. 29, p. 125-130.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1987. Pentachlorophenol. Environmental Health Criteria 71. Geneve, 236 p.

ZEWALD, C.A., 1986. Praktijkervaringen met biologische sanering van met olie verontreinigde grond. Syllabus Symposium Biologische Grondreiniging (27 nov. 1986) NIRIA, Den Haag.

OVERZICHT VAN FIGUREN EN TABELLEN

- Figuren:

1.1 Schematische voorstelling reinigingsproces
2.1 Structuurformule van pentachloorfenol
2.2 Verdeling van PCP over gedissicieerde en ongedissocieerde vorm
2.3 Mogelijke afbraakroutes van PCP
3.1 De belangrijkste microbiologische reinigingsmethoden
4.1 Dimensies van de lysimeters
4.2 Gaschromatogram van 40 µg PCP/l hexaan
4.3 Reaktievergelijking verestering
5.1 Gemiddelde verloop PCP-conc. in aerobe lysimeters
5.2 Invloed van de maatregelen op verloop van PCP-conc. in de lysimeters
5.3 Gemiddelde PCP-concentratie in de aerobe lysimeters(punten) en concentratieverloop met 1e en 2e orde reactiemodel(lijn)
5.4a Desorptie-isotherm gefit met Freundlich
5.4b Kd in relatie tot de PCP-concentratie
5.5 Kd in relatie tot de pH
5.6 Schudproef van een mengmonster over 100 dagen
5.7 Kolomproef 1
5.8 Kolomproef 2

- Tabellen:

1.1 Indicatieve richtwaarden voor gechloreerde fenolen
2.1 Enkele fysische eigenschappen van PCP (WHO,1987)
2.2 De oplosbaarheid van PCP in water in relatie tot de temperatuur en de pH
2.3 Dampspanningsconstante van PCP e.a.
2.4 Micro-organismen die in staat zijn om PCP af te breken
2.5 Een overzicht van de milieufactoren die van invloed zijn op microbiologische afbraak en maatregelen ter optimalisatie van deze afbraak
2.6 Enkele richtwaarden/normen en organoleptische eigenschappen van PCP
4.1 Een overzicht van de verschillende behandelingen die op de grond in de lysimeters 1 t/m 10 werden uitgevoerd
5.1 PCP-concentratie (mg/kg) in de grond
5.2 PCP-concentratie (µg/l) in het percolaat
5.3 ABC-richtwaarden t.o.v. de PCP-conc. in percolaat en grond
5.4 Schudproef met verschillend behandelde grondsuspensies
5.5 Schudproef met geautoclaveerde grond
5.6 Schudproef met gamma-gesteriliseerde grond
5.7 Schudproef van een mengmonster over 100 dagen
5.8 Schudproef waar PCP-omzettende bacteriën worden opgehoopt

BIJLAGEN

Overzicht bijlagen:

1.a Fysisch/chemische samenstelling van basiszand en verontreinigde grond
1.b Granulaire samenstelling van de minerale delen in het basiszand en de verontreinigde grond
2 Samenstelling van compost
3 Volume percolaat van de lysimeters
4 Temperatuurverloop van de buitenlucht
5 pH van het percolaat
6 Temperatuurseffect van afdekken in de lysimeters
7 TOC en IC in percolaat
8 Chloride-concentratie in percolaat
9 Biologische activiteit in de lysimeters
10 Samenstelling van het standaardmedium
11 Percentage zuurstof in enkele lysimeters
12 Chromatogrammen van de GC-analyse van 2 watermonsters
13 Telling van het aantal microörganismen in de lysimeters
14 Adsorptie-isotherm, gefit met Langmuir

Bijlage 1.a Fysisch/chemische samenstelling van zand en grond.

	basiszand	verontreinigde grond
pH	5.44	7.5
vocht (gew%)	3	15
soortelijk gewicht (kg/dm3)	1.35	1.4
Organische stof (gew%)	0.2	2.7
CaCO3 (gew%)	0.0	2.1
Afslibbaar 0-16 µm (gew%)		16.8
Totaal zand 16-2000 µm (gew%)		78.6
Stikstof totaal(g/100 g d.s.)		0.091
Lutum (gew%)		12

Bijlage 1.b Granulaire samenstelling (gew%) van de minerale delen (µm) in het basiszand en de verontreinigde grond.

fractie	zand	fractie	grond
0- 50	0.15	0- 2	12.7
50- 75	0.1	2- 16	5.0
75- 150	2.4	16- 50	5.8
150- 210	12.5	50- 75	7.2
210- 500	56.4	75-150	25.4
500-1000	17.4	150-210	21.3
>1000	11	210-300	10.8
		399-420	5.6
		420-600	2.7
		600-1200	2.7
		1200-1700	0.8

Bijlage 2 Aanwezigheid van zware metalen in de gebruikte compost, (type VAM-GFT) soortelijk gewicht = 0.75 kg/dm3.

Cadmium	0.69	mg/kg	Nikkel	3.6	mg/kg
Lood	95.7	"	Chroom	13	"
Koper	10	"	Zink	56	"

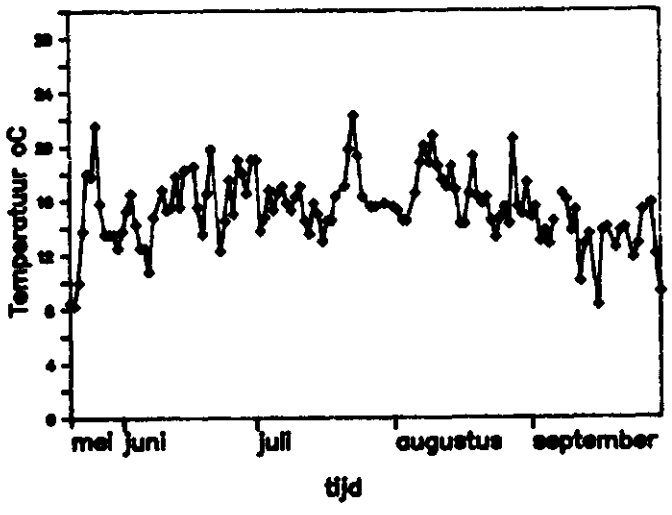
BIJLAGE 3 Percolaatvolume (liter) ofwel netto neerslag tussen 2 bemonsteringen, t= tijd (weken), nr= nr. lysimeter.

- \- = niet gemeten
- * = aangesloten op continue monstername systeem
- a = waterverzadigde lysimeter
- x = gemiddelde volume (liter) van het percolaat in de lysimeters met verontreinigde grond (dus excl. nr. 5)

t \ nr	5	6	7	8	1	2	3	4	9	10	x
4	25	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
4.5	5	5	5	5	20	5	5	5	5	5	7
4.5	-	*	10	4	10	5	4	10	*	4	7
8.5	40	*	25	25	23	17	25	*	*	a	23
10	100	*	55	50	80	70	65	*	*	a	70
14	53	40	60	70	43	33	80	*	*	a	54
17	20	20	20	20	17	13	60	*	*	a	24
20	120	70	60	40	40	60	70	50	*	a	56
23	80	60	60	60	50	60	50	60	60	a	58

gemiddelde netto neerslag per week = 13 l per lysimeter

BIJLAGE 4 Gemiddelde luchttemperatuur bij de lysimeters, 40 cm boven de grond



BIJLAGE 5 pH van het percolaat uit de verschillende lysimeters als functie van de tijd (weken).

t | nr	5	6	7	8	1	2	3	4	9	10
6.5	-	-	-	-	-	-	-	-	7.7	-
10	7.4	-	7.1	7.3	7.3	7.3	7.1	-	7.0	7.2
14	7.2	6.7	6.9	6.9	6.9	7.0	6.9	6.9	7.0	7.1
17	7.4	6.9	7.0	7.0	7.0	7.1	6.9	7.1	6.9	7.1
20	7.3	6.9	6.9	6.9	7.0	7.1	6.9	7.0	7.1	7.0
23	7.3	7.0	6.9	7.0	7.1	7.2	7.0	7.0	7.1	7.1

BIJLAGE 6 Temperatuurseffect van afdekken (lysimeter 3)
De temperatuur (oC) in de lysimeters 1,2 en 3, op verschillende dieptes. (m = middag, o = ochtend)

datum	8-8 m	10-8 m	17-8 o		5-9 m	
temp. buitenlucht	27.5	21.2	17.7		15.7	
meetdiepte (cm)	30	30	30	10	30	10
temp. in grond:						
1	19.0	20.4	18.0	14.3	13.9	13.7
2	19.8	21.1	18.6	16.7	14.2	13.9
3	19.6	20.7	18.6	17.3	14.8	11.4

BIJLAGE 7 Total (non purgeable) Organic Carbon (TOC) en inorganic carbon (IC) in het percolaat van de lysimeters in mg/l, tegen de tijd (weken).

	TOC (mg C/l)					IC (mg C/l)				
\ t	8.5	14	17	20	23	8.5	14	17	20	23
nr \										
5	-	14.2	20.7	20.3	10.8	-	13.0	12.8	6.2	6.4
6	-	29.4	31.6	35.9	21.8	-	22.2	23.4	14.5	20.2
7	30.9	30.1	28.4	32.4	29.2	22.5	16.0	16.1	6.4	6.3
8	20.2	34.4	32.8	37.6	31.9	10.8	25.4	27.2	11.3	12.1
1	42.4	36.5	34.1	42.0	51.1	26.4	32.4	33.9	16.1	15.0
2	-	32.8	33.0	42.6	54.0	-	26.7	26.3	12.6	10.8
3	35.0	38.5	39.8	32.5	26.1	24.1	26.6	21.8	9.8	13.7
4	33.4	38.0	34.4	50.0	54.8	9.1	24.0	20.3	11.2	9.6
9	23.5	34.6	37.6	38.7	33.2	14.0	18.6	17.4	10.8	10.6
10	24.3	33.1	40.8	47.1	11.3	16.3	33.1	41.5	35.0	18.8

BIJLAGE 8 Chloride en nitraatconcentratie (mg/l) van de percolaatmonsters van de lysimeters tegen de tijd (weken).

	Chloride				Nitraat			
nr. \ t	11	14	17	20	11	14	17	20
5	-	16	4	0	-	23	21	19
6	-	380	385	339	-	63	62	-
7	361	369	319	322	57	69	81	74
8	280	445	383	367	70	77	72	88
1	446	439	434	427	141	182	157	220
2	-	487	402	473	-	188	165	273
3	344	466	296	131	104	193	214	116
4	331	479	472	478	119	172	169	371
9	352	507	524	477	129	119	94	76
10	286	252	282	224	72	36	30	0

BIJLAGE 9 Indicatie van de biologische activiteit in de lysimeters

Aantal aangetroffen REGENWORMEN in de lysimeters

t \ lys.	7	8	9	1	2	3	4
8.5	1	1	-	-	-	2	-
11	3	1	7	4	2	4	-
14	-	-	-	2	2	1	1
17	3	2	5	2	2	2	2
20	2	-	2	3	1	2	2

VEGETATIE in lys. 6 sloeg op t=11 weken aan en groeide uit tot ca. 9 soorten (t=20 weken). In andere lysimeters trad door de regelmatige bewerking van de grond geen begroeïng op.

t = 11 weken: 9 zaailingen
t = 20 weken: 1 bloeiend kruiskruid
2 hondsdraf
2 zuring
1 paardestaart
10 graspollen
10 niet geïdentificeerd verdeeld over 4 soorten
3 zaailingen

BIJLAGE 10 Samenstelling van het standaardmedium (pH=8.0) dat voor het ophopingsexperiment is gebruikt (per liter):

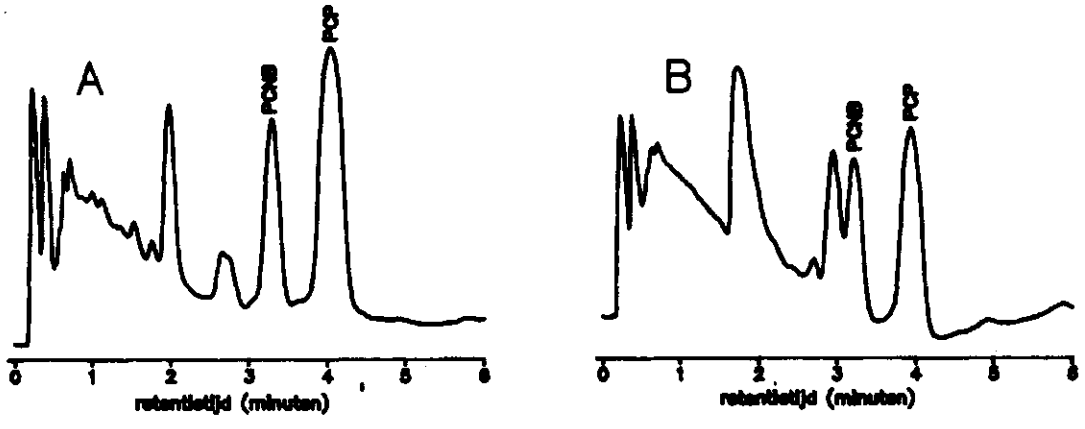
MgSO4.7H2O	0.1	g
NH4NO3	0.25	g
Ca(NO3)2.4H2O	0.05	g
Na2HPO4	2.0	g
KH2PO4	0.2	g
gist	0.0025	g
sporen-el.	1	ml

Samenstelling van de sporen-elementen (mg/l):

MnCL2.4H2O	100
CoC12.6H2O	37
CuSO4	10
Na2MoO4.2H2O	10
ZnSO4.7H2O	42
Li2SO4	7
SnC12.2H2O	5
H3BO3	10
KBr	20
BaC12.2H2O	6
EDTA (NaFe3+)	8000

BIJLAGE 11 Zuurstofgehalte in enkele lysimeters op 30 cm diepte.

nr. \ t	14 wkn + 1 dag	17 wkn - 1 dag
2	20.5	20
3	21	20
6	20.5	20.5
7	21	21



BIJLAGE 12 Chromatogrammen van:
A. percolaat uit lysimeter 10 op t=11 weken
B. Waterfase van de schudproef (uit tabel 5.7) na 100 dagen.

Bijlage 13 Bacterietelling in de met PCP verontreinigde grond. (t=7wkn, grond wordt 1:10 verdund in water en 1 uur geschud, waarna een verdunningsreeks wordt uitgeplaat op agar/glucose-platen)

lysimeter	aantal microörganismen (miljoen/g)
2	11
6	2.6
7	3.1
8	3.3

Bijlage 14 Adsorptie-isotherm, gefit met Langmuir.

