

NN31545.1779

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

ICW nota 1779

april 1987



nota

—instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen—

ADSORPTIE VAN DE ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN BENZEEN,
TOLUEEN EN XYLEEN IN EERDGROND.
HET EFFECT VAN MICROBIOLOGISCHE ACTIVITEIT OP ADSORPTIE

F. Bransen



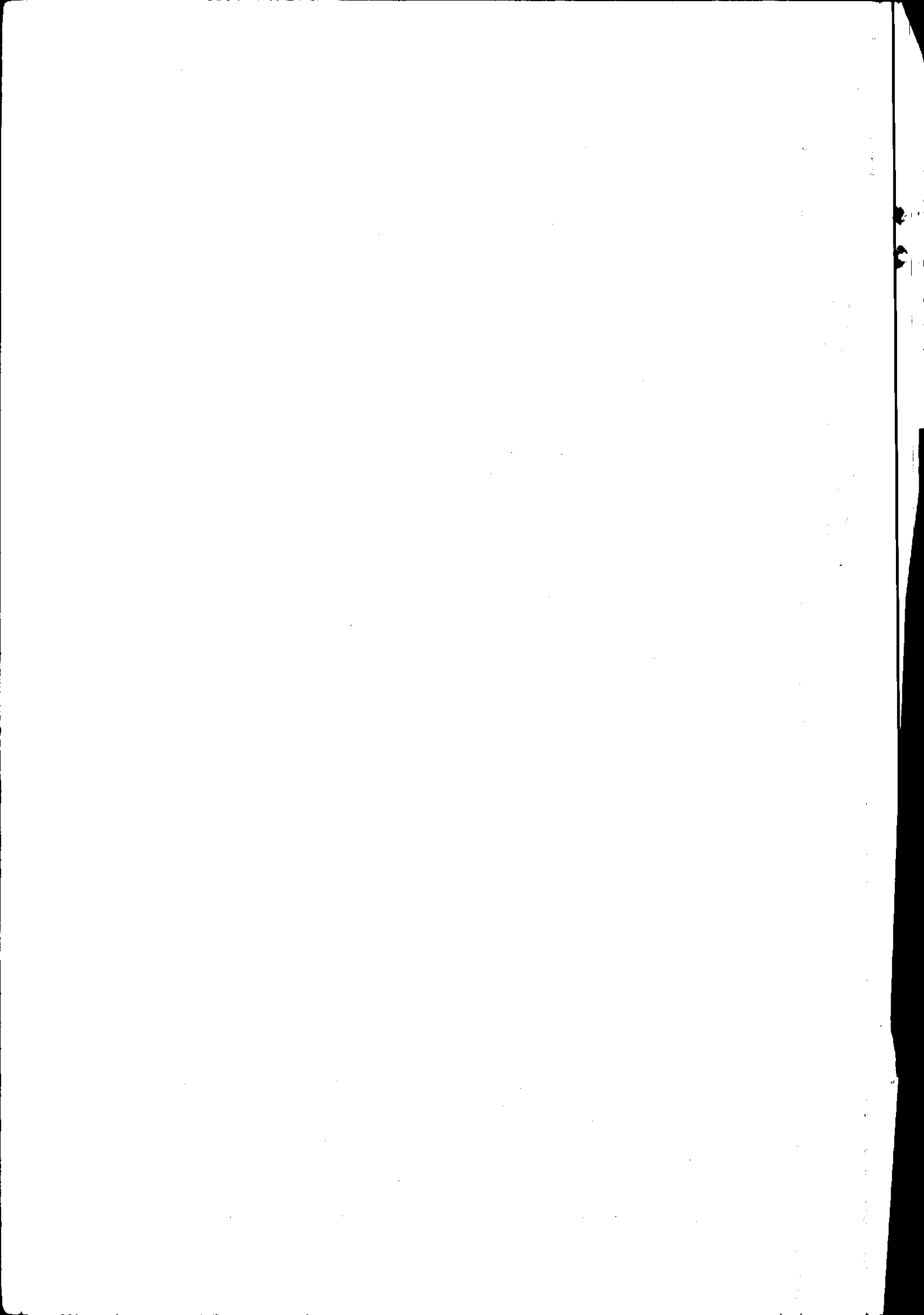
Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-
middelen, dus geen officiële publikaties.

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

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

9 NOV. 1987

15.11.87 17.08 *



VOORWOORD

In deze nota zijn de resultaten weergegeven van een onderzoek gedaan als afstudeeropdracht voor het HLO-chemisch analytische richting van de RHAS 'Wageningen'.

Het onderzoek is verricht op het waterkwaliteitslaboratorium van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW) te Wageningen.

Bij dit onderzoek is gekeken naar de adsorptie van de aromaten benzeen, toluen en xyleen in enkeerdgronden.

De begeleiding was in handen van Joop Harmsen, hoofd van het laboratorium.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

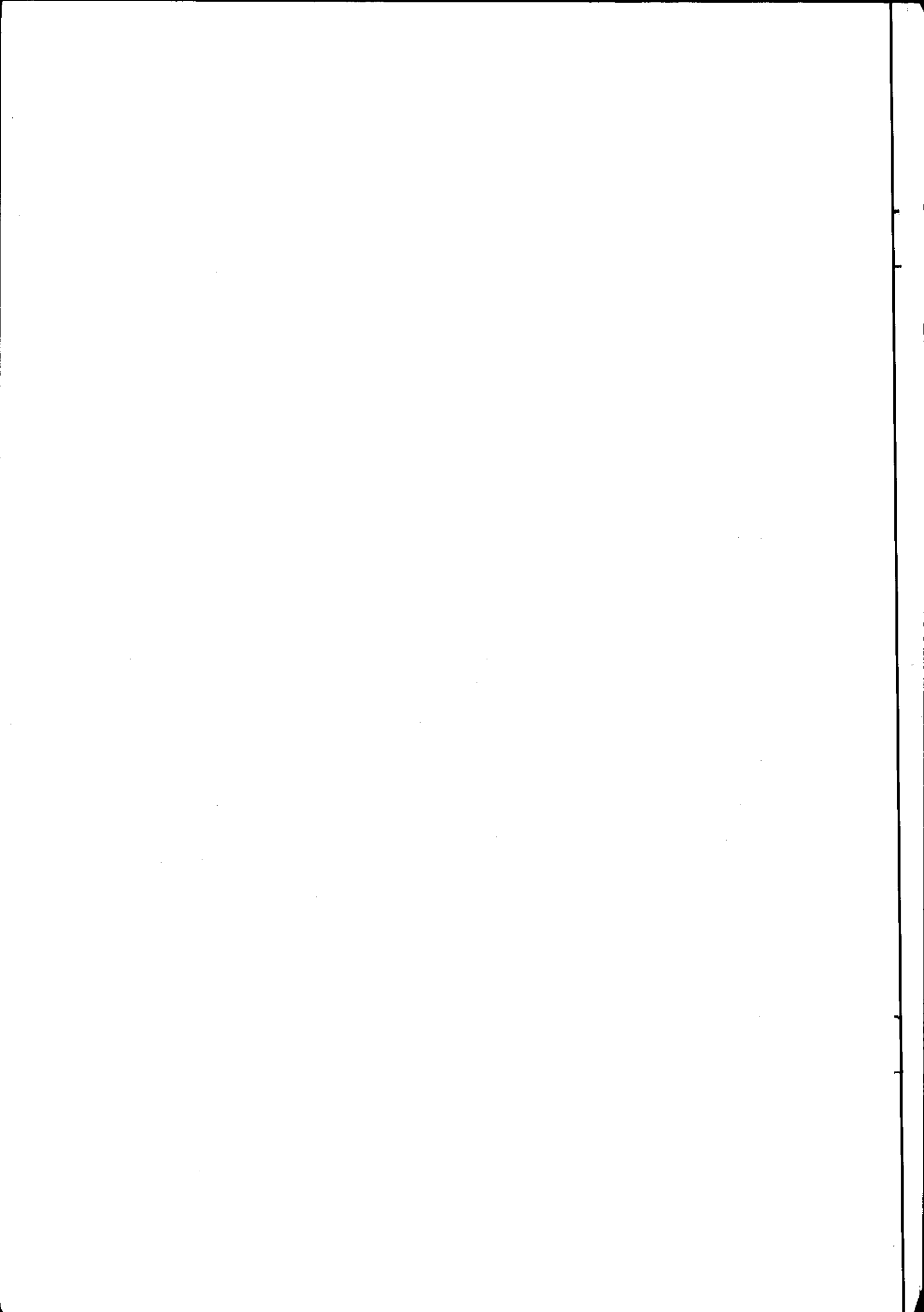
In the second section, the author outlines the various methods used to collect and analyze the data. This includes both primary and secondary sources, as well as the specific techniques employed for data processing and statistical analysis.

The third part of the document presents the results of the study. It details the findings from the data analysis, highlighting key trends and patterns. The author also discusses the implications of these findings and how they relate to the overall objectives of the research.

Finally, the document concludes with a summary of the main points and a list of references. The author expresses their appreciation for the support and assistance provided throughout the project.

I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. THEORIE	2
2.1. Adsorptie	2
2.1.1. Adsorptieprocessen	2
2.1.2. Adsorptiemodellen	3
2.1.3. Relatie adsorptie met de octanol/waterverdelings- coëfficiënt en de wateroplosbaarheid	5
2.2. Microbiologische afbraak	5
2.2.1. De microbiologische afbraak van benzeen, tolueen en xyleen	6
3. MATERIALEN EN METHODEN	9
3.1. De meetopstelling	9
3.2. Het vullen en pakken van een kolom	11
3.3. Uitspoeling van organische stof	11
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE	12
4.1. Uitspoeling van organische stof tijdens de kolomproeven	12
4.2. Effect influent concentratie op adsorptie wanneer er geen sprake is van microbiologische activiteit	13
4.3. Effect organische stofgehalte op adsorptie	14
4.4. Adsorptie gerelateerd aan de oplosbaarheid (S) en de octanol/waterverdeling (K_{ow})	16
4.5. Effect van microbiologische activiteit op adsorptie	19
4.6. Effect microbiologische activiteit op de K_{oc}	24
5. CONCLUSIES	25
6. SAMENVATTING	26
LITERATUUR	27
BIJLAGEN	



1. INLEIDING

Aromatische koolwaterstoffen zoals benzeen, toluen en xyleen worden veel als verontreiniging in de bodem aangetroffen. Ze zijn veelal afkomstig van benzine en geloosde oplosmiddelen. Ook op oude gasfabriekterreinen worden zij gevonden.

De verspreiding, in de bodem, gaat in dampvorm via de gasfase als vloeistof via de onverzadigde fase en in opgeloste vorm via het grondwater.

In opgeloste vorm is de verplaatsing afhankelijk van de stromingsrichting en stromingssnelheid van het water. Ook spelen stoffeïenschappen als oplosbaarheid, adsorptie en biologische afbraak een belangrijke rol. De oplosbaarheden van benzeen, toluen en xyleen zijn bekend (BOSMAN, 1986) daarentegen zijn de afbraakcoëfficiënten nog slecht bekend en de gevonden waarden variëren sterk (AKKERMAN, 1986).

Naar aanleiding van onderzoek door HARMSSEN en HOEKS (1983), VERSTEEG (1985) en BOUTER (1986) naar de adsorptie van benzeen, toluen en xyleen in klei en podzolgronden richt dit onderzoek zich op de adsorptie van deze stoffen in eerdgrond. Met behulp van HPLC-technieken (EL GUINDY en HARMSSEN, 1985) is voor deze aromaten de adsorptiecoëfficiënt bepaald tussen water en bodem (K_d). Deze is ook bepaald voor het organische koolstof alleen (K_{oc}). De K_{oc} 's van de verschillende componenten kan worden gerelateerd aan de oplosbaarheid (S) of de octanol/water verdeling (K_{ow}) (KARICKHOFF e.a., 1978; MEANS en WOOD, 1980; SCHWARZENBACH en WESTALL, 1981). Er is gekeken of de in dit onderzoek gevonden K_{oc} 's aan een dergelijke relatie voldoen.

De adsorptiecoëfficiënt is afhankelijk van het organische stofgehalte in de bodem. In podzolgrond (VERSTEEG, BOUTER, 1986) is er een lineair verband tussen de adsorptiecoëfficiënt in het organische koolstofgehalte. In dit onderzoek is dit verband voor eerdgrond bepaald. Vaak is aangenomen dat het type organische stof niet of weinig van invloed is op adsorptie. KARICKHOFF e.a. (1978) vonden echter duidelijk verschil in adsorptie aan zandgronden en meer leemhoudende gronden. Ook LOCH e.a. (1985) vonden verschil in adsorptie tussen podzol, eerd- en veengronden. Daarom worden de in dit onderzoek gevonden K_{oc} 's voor eerdgronden vergeleken met die in podzolgrond (VERSTEEG, BOUTER, 1986)

Tijdens het onderzoek is naar voren gekomen dat adsorptie sterk wordt beïnvloed door microbiologische activiteit. Hierop wordt nader ingegaan.

2. THEORIE

2.1. Adsorptie

2.1.1. Adsorptieprocessen

Een van de belangrijkste processen in de bodem is adsorptie. Deze adsorptie heeft niet alleen een vertraging van de migratie in de bodem tot gevolg. Het neemt tevens een centrale plaats in bij chemische en biologische processen aan het vaste oppervlak.

Bij dit adsorptieproces kunnen verschillende bindingskrachten een rol spelen:

- London van der Waals krachten: Deze vorm van adsorptie is een fysische adsorptie, wat meestal een snel en reversibel verloopend proces is. Wanneer deze evenwichtsinstelling langzaam verloopt, is er gewoonlijk nog iets anders dan zuivere adsorptie in het spel. Bevat het adsorbens zeer nauwe poriën, dan kan het bijvoorbeeld een geruime tijd duren voor de diffusie de te adsorberen stof tot in de poriën gebracht heeft.
- Dipoolinteracties bij polaire adsorbaatmoleculen en geladen of polaire groepen in het oppervlak van het adsorbens. Bij goed polariseerbare adsorbaatmoleculen kunnen geïnduceerde dipolen een belangrijke rol spelen.
- Hydrofobe binding: Een belangrijk verschijnsel dat optreedt tussen apolaire moleculen of delen van moleculen in waterig milieu. Om koolwaterstofketens in water op te lossen moeten waterstofbruggen worden verbroken wat energetisch ongunstig is. De watermoleculen zullen proberen dit verlies aan energie zo veel mogelijk te beperken met als gevolg een zekere fixatie van de structuur, daar waar de koolwaterstoffen zich bevinden. Dit houdt een plaatselijke entropieverlaging in. Wanneer een koolwaterstof aan een hydrofoob oppervlak adsorbeert kan een entropiewinst optreden.
- Electrostatistische aantrekking (Coulomb krachten) aantrekking tussen tegengesteld geladen deeltjes, waarbij de aantrekkingskracht afneemt met het kwadraat van de afstand.
- Chemische binding (chemisorptie): Het betreft hier zeer specifieke bindingskrachten, waarbij de geadsorbeerde stof zeer sterk aan het adsorberend oppervlak wordt gebonden. De geadsorbeerde stof wordt min of meer ingebouwd in de vaste fase en is daar moeilijk weer af te krijgen. Men spreekt dan ook wel van 'fixatie'.

Bij adsorptie van neutrale apolaire aromaten aan de bodem zijn London van der Waalskrachten en hydrofobe binding de belangrijkste fysische processen die voor adsorptie een rol spelen.

Het mechanisme van adsorptie en desorptie wordt door GSWEND en SHIAN (1985) als reversibel beschreven, hetgeen betekent dat het evenwicht zich direct instelt. SCHWARZENBACH en WESTALL (1984) vinden een tijdsafhankelijkheid. WESTALL (1984) deelt de adsorptie op in een tweedimensionale en driedimensionale adsorptie, waarbij de laatste het meest tijdsafhankelijk is.

2.1.2. Adsorptiemodellen

Voor de beschrijving van adsorptie zijn enkele wiskundige formuleringen afgeleid. De meest toegepaste en belangrijkste zijn de Freudlich en Langmuir vergelijking (HOEKS, 1983).

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

$$q_i = K_F C_i^{1/n}$$

K_F en n zijn constanten en q_i de hoeveelheid geadsorbeerde stof in mg.kg^{-1} en C_i de concentratie in oplossing in mg.kg^{-1} .

Een beter theoretisch gefundeerde formulering is de Langmuir vergelijking. Een verschil met de Freudlich vergelijking is dat de Langmuir vergelijking er rekening mee houdt dat het adsorptie-oppervlak verzadigd kan raken bij gebruik van hoge concentraties. De adsorptie bereikt dan een maximale waarde (q_{max}). Deze Langmuir vergelijking luidt:

$$q_i = q_{\text{max}} \left[\frac{K_1 C_i}{1 + K_1 C_i} \right]$$

waarin K_1 een constante is. De Langmuir vergelijking is oorspronkelijk afgeleid voor gassen maar is vaak toepasbaar voor adsorptie uit vloeistoffen aan de vaste fase.

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

$$q_i = K_d \cdot C_i \quad (1+K_d \cdot C_i \approx 1)$$

waarin K_d de adsorptiecoëfficiënt voorstelt. Ook de Freundlich vergelijking gaat in het geval als $n=1$ over in een lineaire adsorptievergelijking.

Door in een grafiek q_i tegen C_i uit te zetten ontstaat er een zogenaamde adsorptie-isotherm (zie fig. 1).

Een voor de praktijk belangrijke grootte is de distributieverhouding welke aangeeft hoe de betreffende stof is verdeeld over de vaste fase en de vloeistoffase. Deze distributieverhouding is gelijk aan:

$$R_d = \frac{q_i}{\epsilon_w C_i} = \frac{K_d}{\epsilon_w}$$

waarin ϵ_w het met watergevulde poriënvolume voorstelt (eenheid dimensieloos). De factor R_d is bepalend voor de mobiliteit van een opgeloste stof in de bodem, hetgeen blijkt uit de volgende vergelijking:

$$v_i = v_{H_2O} \left[\frac{1}{1+R_d} \right]$$

welke aangeeft dat de snelheid v_i ($m.dag^{-1}$) waarmee het front van de opgeloste stof i zich in de bodem verplaatst, afhangt van de stroom-

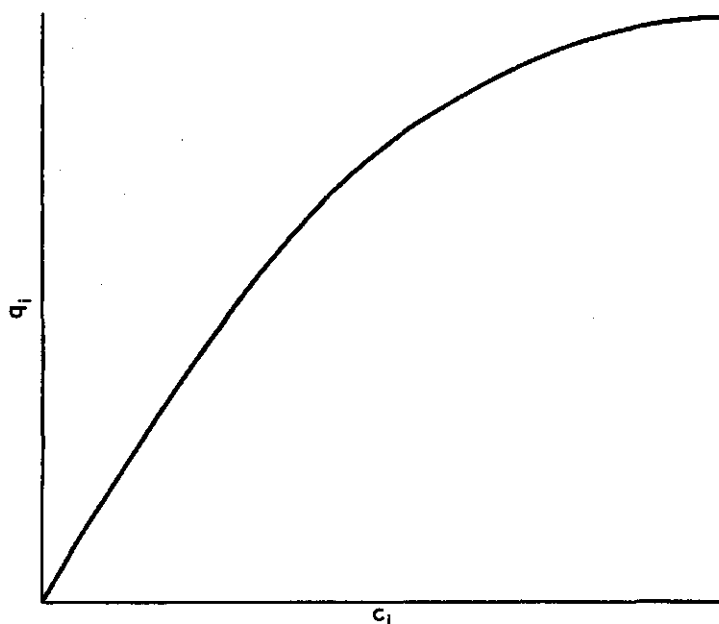


Fig. 1. Schematische weergave van een adsorptie-isotherm

snelheid v_{H_2O} (m.dag⁻¹) van het water en de reductiefactor $(1/1+R_d)$ welke afhangt van de mate van adsorptie.

2.1.3. Relatie adsorptie met de octanol/waterverdelingscoëfficiënt en de wateroplosbaarheid

Door KARICKHOFF e.a. (1978) is aangetoond dat er een relatie bestaat tussen de K_{oc} van een stof en zijn octanol/waterverdelingen wateroplosbaarheid van deze organische microverontreinigingen. Soortgelijke relaties zijn gevonden door SCHWARZENBACH en WESTALL (1981, 1984), MEANS en WOOD (1980).

De relaties hebben de vorm:

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$$

en

$$\log K_{oc} = -c \log S + d$$

waarin a, b, c en d constanten zijn die afhankelijk zijn van chemische eigenschappen van de componenten en de organische stof in de bodem.

2.2. Microbiologische afbraak

In principe zijn alle organische verbindingen afbreekbaar in de bodem. Alkanen en aromaten worden in de bodem afgebroken onder de voorwaarde dat moleculair zuurstof aanwezig is voor de eerste oxydatiestap. In anaëroob milieu zou in principe afbraak niet mogelijk zijn. Als echter de eerste oxydatiestap al gerealiseerd is, kan de verdere afbraak, zij het relatief langzaam, onder anaërobe omstandigheden plaatsvinden (HOEKS, 1983).

De afbraaksnelheid neemt naar verwachting toe met de oplosbaarheid (VAN GESTEL, 1984). De afbreekbaarheid van een stof neemt af naarmate er meer zijketens en/of benzeenringen in het molecuul aanwezig zijn.

De afbraak van koolwaterstoffen kan gezien worden als een eerste orde reactie waarbij dus de concentratie exponentieel met de tijd afneemt. Ofwel:

$$\alpha = k \cdot C$$

$$\text{en } C_0 = C e^{-kt}$$

waarin: α = afbraaksnelheid (g.m⁻³.dag⁻¹)
 k = afbraaksnelheidscoëfficiënt (dag⁻¹)
 c = concentratie (g.m⁻³)
 t = tijdsduur (dagen)
 C_0 = concentratie op tijdstip $t=0$ (g.m⁻³)

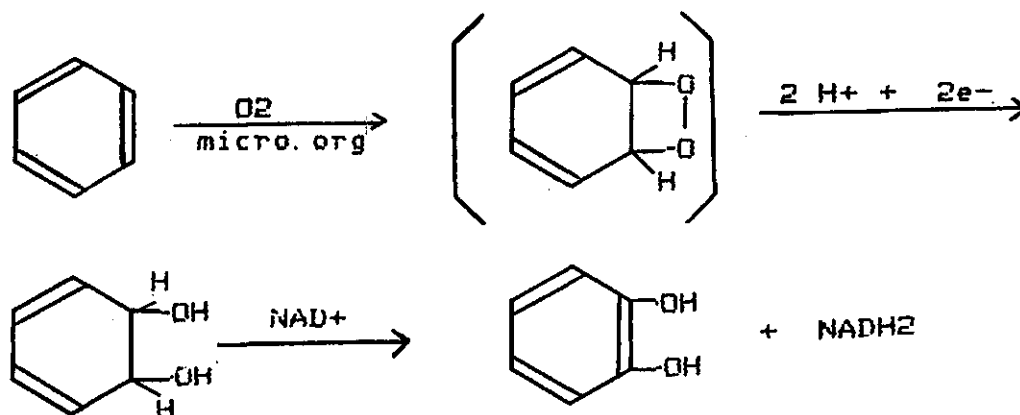
In doorstroomexperimenten zoals de in dit onderzoek gedane kolomproeven gaat deze eerste orde reactie niet op en zal de afbraaksnelheid op een constant niveau blijven afhankelijk van de snelheid waarmee substraat wordt aangevoerd. Dit is een nulde orde reactie.

2.2.1. De microbiologische afbraak van benzeen, toluen en xyleen

Ondanks dat een aromatische ring een zeer stabiele verbinding is kan benzeen en in mindere mate toluen en xyleen vrij goed en snel worden afgebroken. Algemeen wordt aangenomen dat dihydroxylering een eerste vereiste is voor ringopening. Producten van hydroxylering zijn hydrofiel en daarom beter oplosbaar. De oplosbaarheid is een belangrijke factor voor afbreekbaarheid.

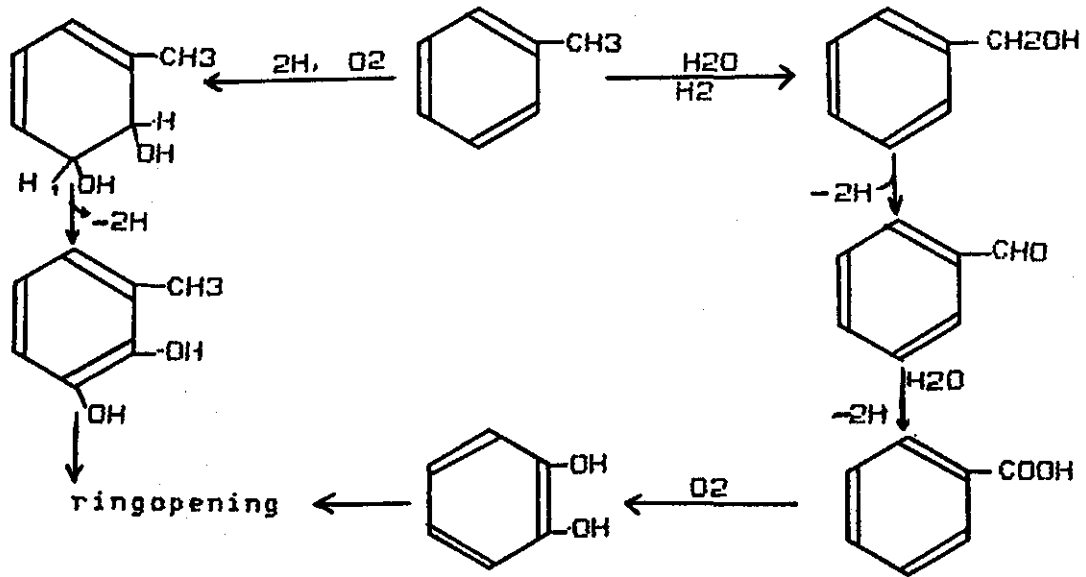
De reactiewegen zijn:

benzeen:



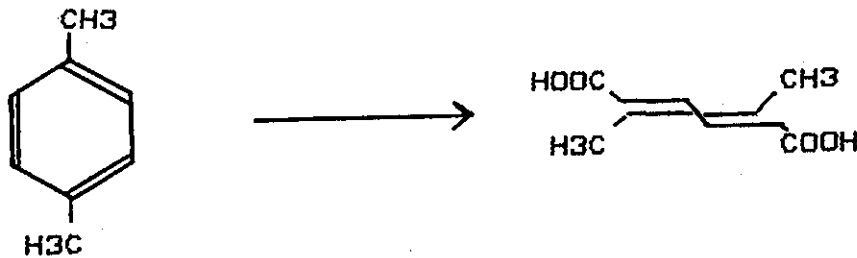
Orthosplitsing van de ring geeft aliphatische carbonzuren (MERIAN en ZANDER, GIBSON, 1968)

tolueen :

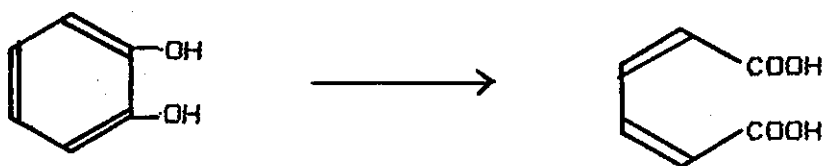


er vindt een oxydatie plaats van de methylgroep of een introductie van hydroxylgroepen (FEWSON, 1981; ATLAS, 1984)

p-xyleen:



Ringsplitsing vindt plaats tussen of naast twee hydroxylgroepen of tussen een hydroxylgroep en een carboxylgroep. Ringsplitsing van 1,2 - dihydroxybenzeen geeft uiteindelijk een carbonzuur volgens:



en dit carbonzuur wordt uiteindelijk afgebroken tot water en koolstofdioxyde.

Afbraak is afhankelijk van vele factoren zoals:

- type substraat;
- samenstelling van microbiële samenleving;
- temperatuur (optimaal tussen 30-40^oC);
- pH (optimaal bij pH 7 à 8);
- nutriënten;
- concentratiecomponent;
- zuurstofgehalte;
- vochtgehalte;
- structuur van de bodem;
- zoutgehalte.

3. MATERIALEN EN METHODEN

3.1. De meetopstelling

Normaliter worden er bij adsorptieproeven grote kolommen gebruikt waarbij doorbraaktijden van tientallen dagen normaal zijn. Om tot een aanzienlijke tijdbesparing te komen is in dit onderzoek gebruik gemaakt van HPLC-technieken, waarbij door het toepassen van een relatief hoge flux en geringe hoeveelheden grond de tijdsduur van een doorbraak-experiment nog maar enkele uren bedraagt.

Na het pakken is de kolom aangesloten op twee HPLC-pompen (SF 400 Spectroflow) via een zeswegkraan. De pompen werden gestuurd door een solventprogrammer (model 9224 Kipp Analytica). Met één pomp is de adsorptie van nitraat en de aromaten gedaan en met de andere pomp de desorpties. De doorbraak is geregistreerd met een UV-meter (Varian Varichrom UV-Vis detector) bij een golflengte van 210 nm. Het uitgaande signaal van de UV-meter is via een Interface (Nelson Analytica 760 series) opgeslagen in een computer (Olivetti M-24).

Het gebruik van Interfaces heeft als voordeel dat er meerdere signalen, één signaal per interface, op hetzelfde tijdstip opgeslagen kunnen worden. Fig. 2 geeft een schematische weergave van de meetopstelling.

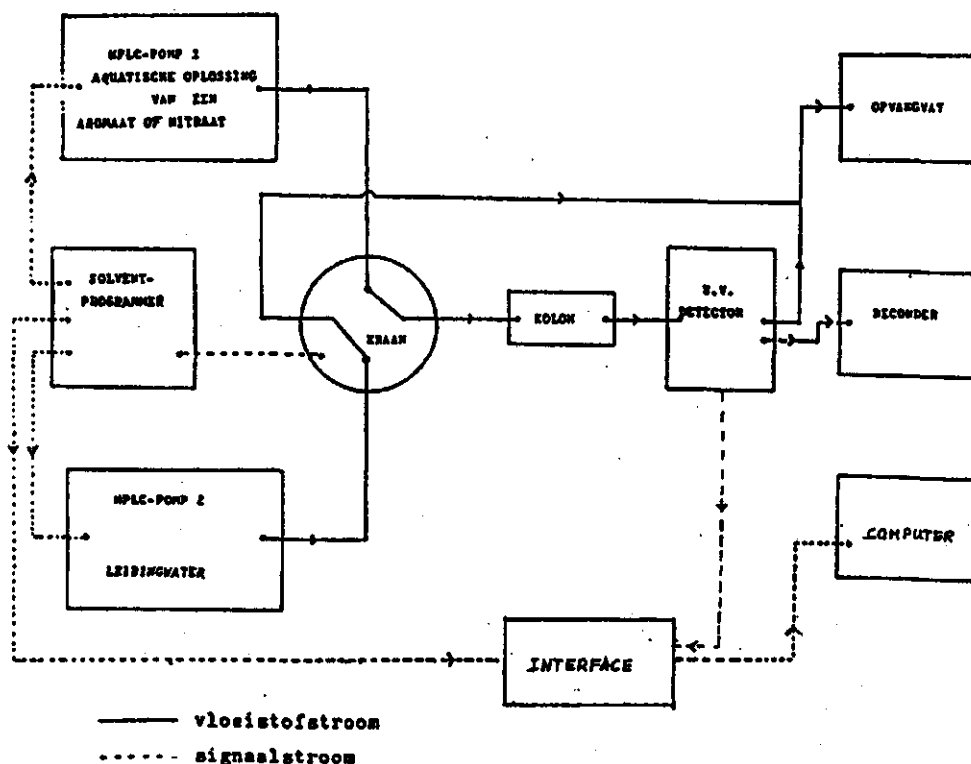


Fig. 2. Schematische weergave van het meetsysteem

De computer stuurt de interfaces met behulp van het Nelson Analytical Chromatografie Softwarepakket. Met dit Softwarepakket is op eenvoudige wijze een doorbraakvolume te bepalen. Het doorbraakvolume kan berekend worden met behulp van oppervlakteverhoudingen. Zo is door het gebruik van enkele functietoetsen het oppervlak boven of onder een doorbraakcurve te bepalen. Zoals in fig. 3 is aangegeven wordt met behulp van deze functietoetsen het oppervlak A en B bepaald. Nu is het doorbraakvolume met de volgende berekening te bepalen:

$$V = \frac{A}{(A+B)} \times t \times D$$

met: A = oppervlakte doorbraakcurve

B = overig oppervlak

t = tijdsduur (min)

D = debiet (ml.min⁻¹)

V = doorbraakvolume (ml)

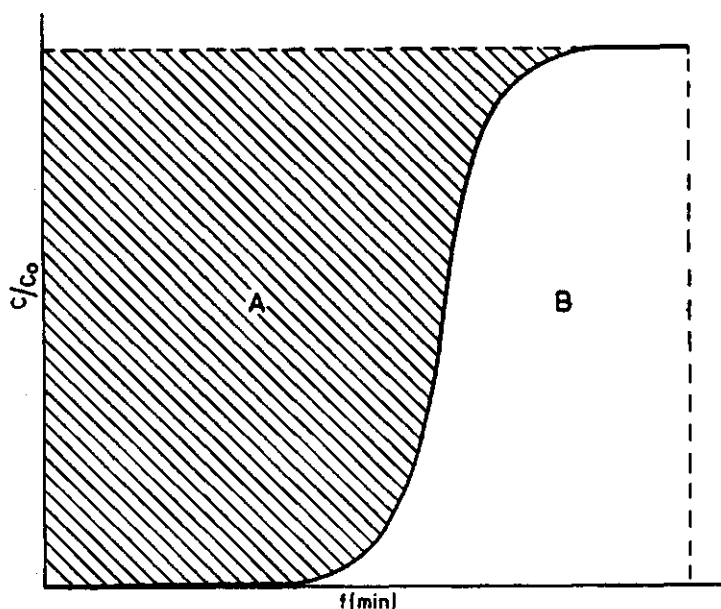


Fig. 3. Schematische weergave van een doorbraakcurve met daarin aangegeven de oppervlakten A en B waarmee het doorbraakvolume berekend kan worden

3.2. Het vullen en pakken van een kolom

Bij de experimenten is gebruik gemaakt van een roestvrijstalen kolom (250 x 4,6 mm) die gevuld is met de te onderzoeken grond. Voor het vullen is er boven op de kolom een vulkolom (ca. 5 cm) gekoppeld die tot halverwege gevuld is. Nadat de combinatie kolom/vulkolom met grond gevuld is, is het geheel gedurende 24 uur gepakt met leidingwater. Hierbij is de stromingsrichting van vulkolom naar kolom ofwel van boven naar beneden. Het debiet was gelijk aan die in het experiment gebruikt is en wel $0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Er is geen demiwater gebruikt omdat dit te aggressief is met als gevolg dat er veel ionen uit de grond zullen oplossen. Bij leidingwater is dit minder het geval. Vervolgens is de vulkolom verwijderd en is de kolom andersom gezet. De stromingsrichting is nu dus van beneden naar boven. De kolom is zo nogmaals 24 uur doorgespoeld. De kolom is nu klaar voor gebruik.

In fig. 4 is de combinatie kolom/vulkolom afgebeeld.

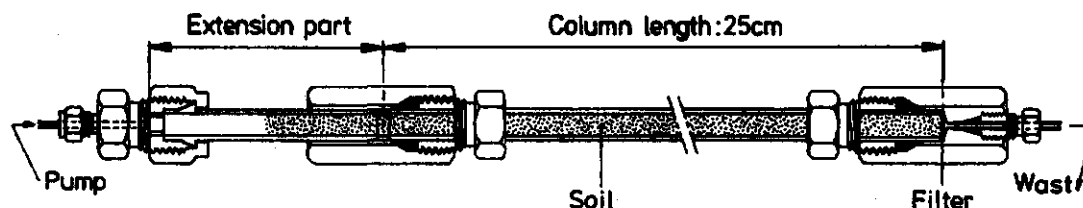


Fig. 4. De in dit onderzoek gebruikte kolom met vulkolom

3.3. Uitspoeling van organische stof

Tijdens het pakken van een kolom spoelt er organische stof uit. Dit blijkt al uit het geelgekleurde effluent. Het is dus belangrijk te weten hoeveel organische stof er uitspoelt. Daarom is tijdens het pakken van één van de kolommen het effluent opgevangen in een fractieverzamelaar (LKB 2212 helirac). Vervolgens is in de fracties, van 4 ml, het totale organische koolstofgehalte (TOC) gemeten met behulp van een TOC-analyser (Beckmann model 915). Door het toevoegen van zuur en doorleiden van stikstofgas in de fracties is er eerst alle anorganische koolstof, in de vorm van koolstofdioxyde, uitgehaald. Hierbij is tevens het TOC-gehalte van het influent, leidingwater, bepaald.

Van de grond is zowel voor als na het experiment het organische stofgehalte bepaald met behulp van het asvrijdrooggewicht, waarbij de grond drie uur bij 550°C is verhit.

4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

4.1. Uitspoeling van organische stof tijdens de kolomproeven

Voor een goede inschatting van de resultaten is het noodzakelijk om te weten of er tijdens het experiment organische stof uitspoelt. Door nu, tijdens het pakken van de kolom, het effluent op te vangen in een fractieverzamelaar is de uitspoeling in de tijd te volgen. In fig. 5 is de uitspoeling van organische koolstof uit een kolom met 4,14% organische stof weergegeven.

Organische stof bestaat voor ongeveer 58% uit koolstof. De uitspoeling van organische stof is dus de uitspoeling van koolstof gedeeld door 0,58.

Uit fig. 5 blijkt dat de uitspoeling van organische stof stabiliseert naar 0,10 mg per fractie van 4 ml ofwel naar 3,60 mg per 24 uur. De eerste 24 uur spoelt er 11,19 mg uit. De gemiddelde duur van een kolomproef is 15 dagen. Dit wil zeggen dat er, corrigerend voor de inspoeling uit het influent ($1,84 \text{ mg.dag}^{-1}$), er totaal $(3,60 - 1,84) \times 15 + 11,19 = 37,6 \text{ mg}$ organische stof uitspoelt. Dit komt overeen met 18% uitspoeling van het totale organische stofgehalte.

Tevens is bij deze kolom via de asvrijdrooggewichtmethode voor en na het experiment het organische stofgehalte bepaald. Dit was 4,14% respectievelijk 3,70%; een uitspoeling van 13,5%.

De uitspoeling van organische stof kan als gevolg hebben dat er een kleiner adsorptieoppervlak ontstaat. Hierbij is ook van belang welk type organische stof er uitspoelt. Zo zullen kleinere polaire

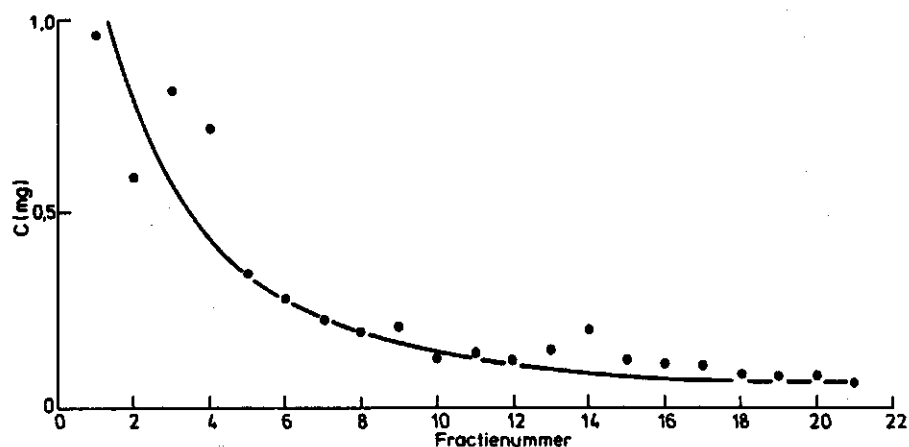


Fig. 5. De hoeveelheid organische koolstof in mg gemeten met een TOC-analyser in fracties van 4 ml effluent

moleculen minder effect hebben op het verlies aan adsorptie-oppervlak dan grotere moleculen. Het is het meest waarschijnlijk dat er vooral kleinere moleculen uitspoelen waardoor het verlies aan adsorptieoppervlak gering is.

Er is in dit onderzoek gerekend met percentages organische stof die voor het experiment bepaald zijn, zodat een beter vergelijk met ander onderzoek mogelijk is.

4.2. Effect influent concentratie op adsorptie wanneer er geen sprake is van microbiologische activiteit

Naar de concentratie afhankelijkheid van de adsorptie is gekeken door een oplossing van $15 \mu\text{l.l}^{-1}$ benzeen respectievelijk toluen en xyleen als influent te nemen. Deze oplossing stond in open contact met de buitenlucht waardoor de concentratie langzaam daalde. Door gedurende een aantal dagen van deze oplossing de adsorptie en desorptie te meten is vrij eenvoudig een reeks met verschillende concentraties verkregen. Dit heeft als groot voordeel dat de gehele concentratieafhankelijkheid zo veel mogelijk is bekeken onder dezelfde omstandigheden. De concentraties van de oplossingen zijn bepaald door de hoogte van de doorbraakcurven te meten ten opzichte van de eerste doorbraakcurve van $15 \mu\text{l.l}^{-1}$. Een serie doorbraakcurven is weergegeven in fig. 6.

Uit fig. 6 en uit de gemeten doorbraakvolumina in tabel 1 volgt dat voor elke concentratie een doorbraakvolume is gevonden in dezelfde

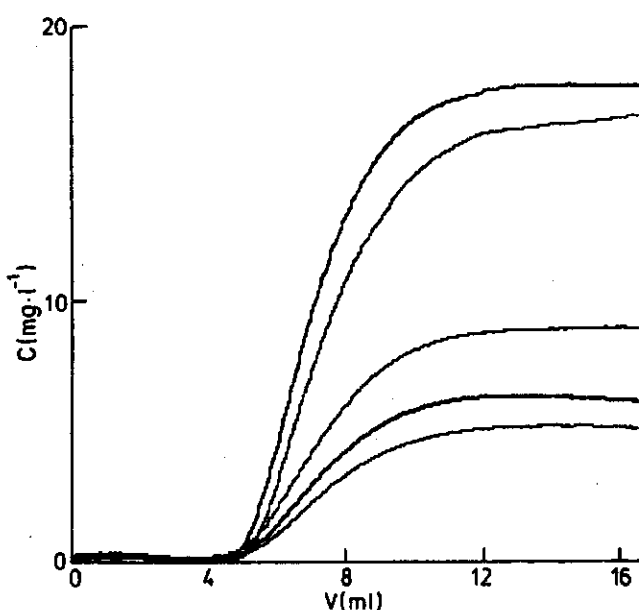


Fig. 6. Doorbraakcurven van een reeks influentconcentraties in een eerdgrond met 6,00% organische stof

Tabel 1. Doorbraakvolumina voor benzeen in een eerdgrond met 6,00% organische stof bij verschillende influentconcentraties

Inluentconcentratie (mg.l ⁻¹)	V _{doorbraak} (ml)
17,6	7,38
16,3	7,98
8,9	7,82
6,2	7,65
5,0	7,93

orde van grootte. Dit wil zeggen dat er geen concentratie-afhankelijkheid is binnen dit concentratiegebied (5-20 µl.l⁻¹).

In bijlage 1 is het resultaat van de concentratie-afhankelijkheid gegeven van een eerdgrond met 2,60% organische stof.

4.3. Effect organische stofgehalte op adsorptie

Om na te gaan welke relatie er bestaat tussen adsorptie en het organische stofgehalte, zijn bij vier eerdgronden met verschillende percentages organische stof de doorbraakvolumina bepaald voor benzeen, toluene en xyleen. Uit de doorbraakvolumina zijn de K_d -factoren te berekenen (zie hfdst. 2.1.2). Deze berekende K_d -factoren zijn vermeld in tabel 2.

Tabel 2. De doorbraakvolumina voor benzeen, toluene, xyleen en nitraat bij eerdgronden met verschillende percentages organische koolstof met eveneens de K_d 's en K_{oc} 's (100% org. koolstof)

% org. koolstof	Benzeen		Toluene		Xyleen		Nitraat	Massa grond in kolom (9)
	V(ml)	K_d	V(ml)	K_d	V(ml)	K_d	V(ml)	
1,51	3,92	0,305	6,58	0,785	12,09	1,780	2,23	5,54
2,40	8,08	1,154	13,37	2,217	25,98	4,749	2,33	4,98
3,48	7,70	1,171	16,51	3,129	27,01	5,462	2,43	4,50
3,48	8,29	1,206	18,12	3,157	-	-	2,21	5,04
4,16	9,06	1,450	20,81	3,950	38,62	7,74	2,24	4,70
100= K_{oc}	-	39,1	-	114,1	-	201,7	-	-

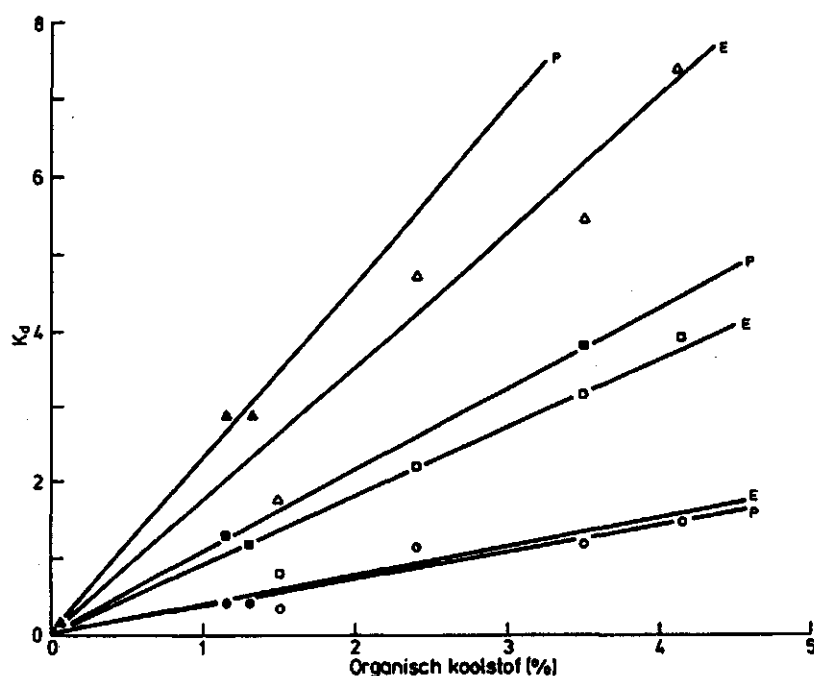


Fig. 7. De K_d -factoren uitgezet tegen het percentage organische koolstof voor eerdgronden en podzolgronden*. Met:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| ● = benzeen in eerdgrond en | ○ = benzeen in podzol |
| ◻ = toluen in eerdgrond en | ■ = toluen in podzol |
| △ = xyleen in eerdgrond en | ▲ = xyleen in podzol |

Door de K_d -factoren uit te zetten tegen het percentage organische koolstof blijkt er een lineair verband te bestaan. In fig. 7 wordt dit weergegeven.

Zoals uit fig. 7 blijkt vinden ook Bouter en Versteeg een lineair verband. De kleine verschillen tussen het in dit onderzoek gevonden verband en die van Bouter en Versteeg berusten voornamelijk op verschil in type organische stof.

Ook KARICKHOFF (1978) en SCHWARZENBACH en WESTALL (1981) vinden een lineair verband. Deze is echter zoveel anders dat het verschil niet alleen meer te verklaren is uit een verschil in type organische stof. Hierop wordt nader ingegaan in hoofdstuk 4.6.

De K_d -factoren voor alleen het organische koolstof is gevonden door extrapolatie van de grafieklijnen naar 100% organische koolstof. Hierbij is gerekend met 1% organische stof = 0,58% organische koolstof.

*Resultaten van VERSTEEG (1985) en BOUTER (1986)

De K_d -factor bij 100% organische koolstof wordt ook wel de K_{OC} -waarde genoemd. De berekende K_{OC} -waarden zijn vermeld in tabel 2.

4.4. Adsorptie gerelateerd aan de oplosbaarheid (S) en de octanol/waterverdeling (K_{OW})

Door van een groep componenten de K_{OC} -waarden te bepalen en deze als functie van de K_{OW} of S weer te geven is het mogelijk om van een andere component met behulp van deze vergelijkingen het adsorptiegedrag te voorspellen (zie hfdst. 2.1.3).

Tabel 3 laat de wateroplosbaarheid en de octanol/waterverdeling zien van de in dit onderzoek gebruikte stoffen.

Tabel 3. De wateroplosbaarheid en de octanol/waterverdeling van de in dit onderzoek gebruikte stoffen

Component	K_{OW}^*	S^* in molfractie x 10^9
benzeen	135	$4,24 \cdot 10^5$
tolueen	447	$1,03 \cdot 10^5$
xyleen	1585	$2,78 \cdot 10^4$

*Uit BOSMAN (1986)

De molfractie is berekend volgens:

$$S = \frac{m/M}{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{m}{M}}$$

met: S = oplosbaarheid in molfractie

M = molmassa component

m = massa component oplosbaar per liter (g)

M_{H_2O} = molmassa H_2O

m_{H_2O} = massa één liter H_2O (g)

Door toepassing van logaritmische regressie bestaat er een goede vergelijking tussen K_{OC} (tabel 2) en K_{OW} respectievelijk S.

Hierbij zijn de volgende vergelijkingen gevonden:

$$\log K_{OC} = 0,66 \log K_{OW} + 0,22 \quad (r^2=0,98)$$

$$\text{en } \log K_{oc} = -0,61 \log S + 5,02 \quad (r^2=0,99)$$

Met: S in molfractie x 10⁹

Hier is dus duidelijk een verband tussen de eigenschappen van de te adsorberen stof en de adsorptie aan de organische stof in de grond.

Uit onderzoek van KARICKHOFF e.a. (1978), SCHWARZENBACH en WESTALL (1981) en BOUTER (1986), VERSTEEG (1985) blijken soortgelijke vergelijkingen te ontstaan. Deze zijn in tabel 4 weergegeven.

De gegevens van KARICKHOFF en SCHWARZENBACH zijn gebaseerd op een groot aantal stoffen die over het algemeen slechter oplosbaar zijn dan benzeen, toluen en xyleen. Indien benzeen, toluen of xyleen gebruikt is door Karickhoff of Schwarzenbach voor het vaststellen van de functies (tabel 4) dan zijn de betreffende punten weergegeven in de fig. 8 en 9.

In deze figuren zijn de in tabel 4 weergegeven vergelijkingen uitgezet samen met de in dit onderzoek gevonden vergelijkingen.

Uit fig. 8 en 9 blijkt dat de resultaten gevonden door BOUTER (1986) en VERSTEEG (1985) overeenkomen met de in dit onderzoek gevonden resultaten. Het kleine verschil dat er is kan worden verklaard door het verschil in type organische stof die bestaat tussen podzol en eerdgronden.

Het verschil met KARICKHOFF e.a. (1978) en SCHWARZENBACH en WESTALL (1981) is beduidend groter. Dit is niet alleen te verklaren door een verschil in type organische stof. Toch zijn de resultaten

Tabel 4. K_{oc} als functie van K_{ow} en S gevonden door KARICKHOFF (1978), SCHWARZENBACH en WESTALL (1981) en BOUTER (1986), VERSTEEG (1985)

		K_{oc} als functie van:	
		K_{ow}	S
Karickhoff e.a.	$\log K_{oc} = 1,00 K_{ow} - 0,21 (r^2=1,00)$	$\log K_{oc} = -0,54 \log S + 5,31 (r^2=0,94)$	
Schwarzenbach	$\log K_{oc} = 0,72 K_{ow} + 0,49 (r^2=0,95)$		
Bouter, Versteeg	$\log K_{oc} = 0,76 K_{ow} - 0,04 (r^2=0,97)$	$\log K_{oc} = -0,69 \log S + 5,48 (r^2=0,98)$	

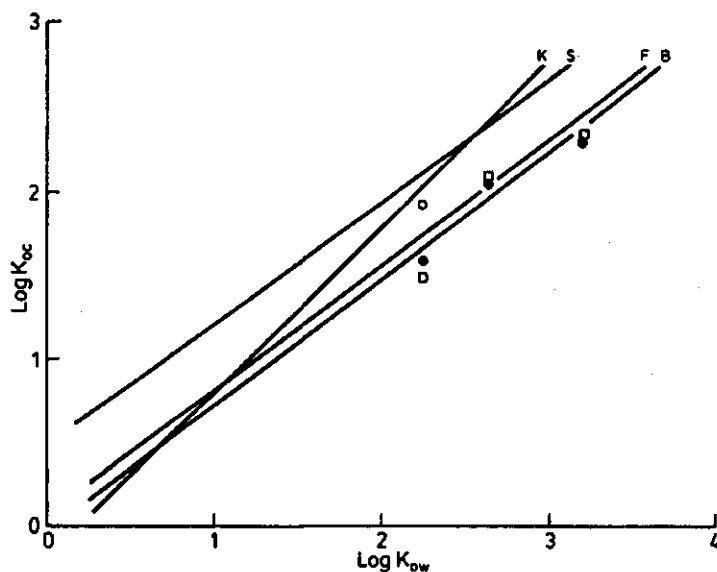


Fig. 8. K_{OC} als functie van K_{OW} betreffende het onderzoek van KARICKHOFF e.a. (1978), SCHWARZENBACH en WESTALL (1981), VERSTEEG en BOUTER (1986) en de in dit onderzoek gevonden

relatie met: K_{\circ} = Karickhoff e.a.
 B_{\square} = Versteeg en Bouter
 F_{\bullet} = dit onderzoek
 S = Schwarzenbach en Westall

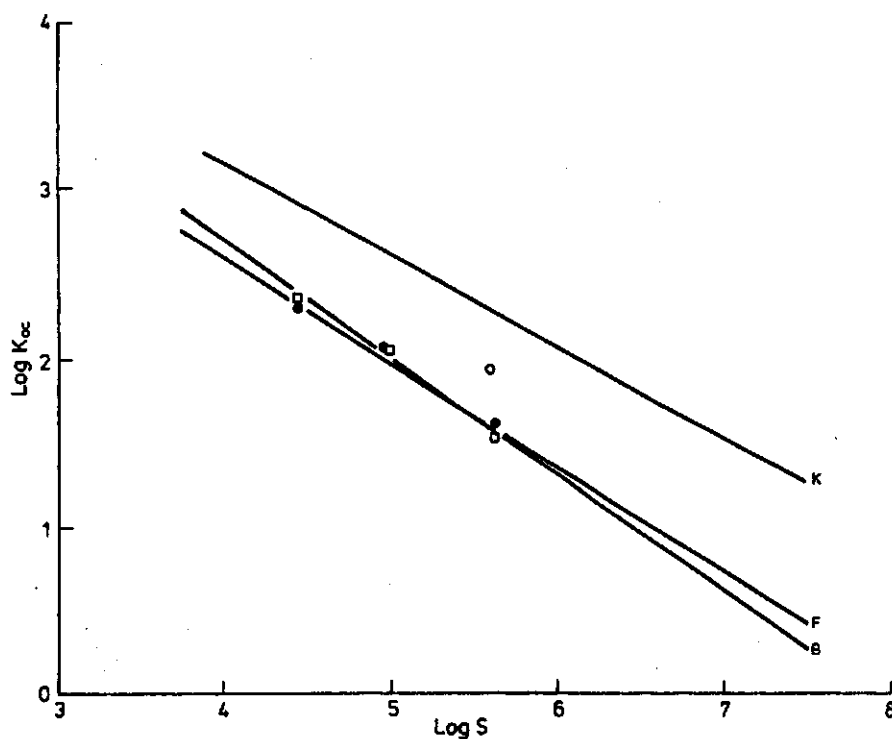


Fig. 9. K_{OC} als functie van S betreffende het onderzoek van KARICKHOFF e.a. (1978), VERSTEEG en BOUTER (1986) en de in dit onderzoek

gevonden relatie met: K_{\circ} = Karickhoff e.a.
 B_{\square} = Versteeg en Bouter
 F_{\bullet} = dit onderzoek

niet tegenstrijdig als de microbiologische activiteit mee in beschouwing wordt genomen. In de hoofdstukken 4.5 tot en met 4.7 wordt hier nader op ingegaan.

4.5. Effect van microbiologische activiteit op adsorptie

Uit hoofdstuk 4.2 blijkt dat er normaal bij adsorptie geen concentratie-afhankelijkheid optreedt. Echter wanneer een kolom langer in gebruik is, 5 dagen, blijkt er wel concentratie-afhankelijkheid op te treden. Deze afhankelijkheid is opgetreden bij elk percentage organische stof, dit wil zeggen in alle gebruikte kolommen. Deze afhankelijkheid uit zich in toenemende doorbraakvolumina bij kleiner wordende influentconcentraties. In fig. 10 is dit effect weergegeven voor benzeen in een kolom met 6,00% organische stof. De metingen van dit effect zijn weergegeven in bijlage 2.

Is er geen biologische activiteit in een kolom aanwezig dan zijn de adsorptie en desorptie volumina aan elkaar gelijk. Bij biologische activiteit is het desorptievolumen kleiner dan het adsorptievolumen en bij kleiner wordende influentconcentraties wordt het desorptievolumen ook kleiner. In fig. 11 is deze concentratie-afhankelijkheid bij desorpties weergegeven van een kolom met 6,00% organische stof. De metingen van dit effect zijn weergegeven in bijlage 2.

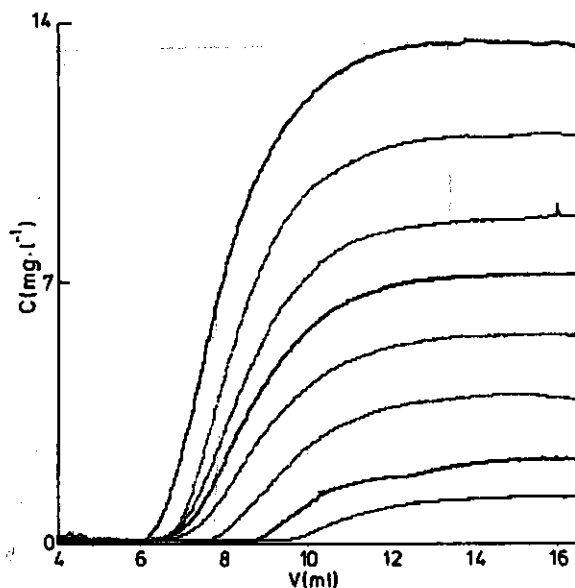


Fig. 10. Concentratie-afhankelijkheid, bij adsorptie van benzeen, in een kolom met 6,00% organische stof bij het langer (5 dagen) in gebruik zijn van deze kolom

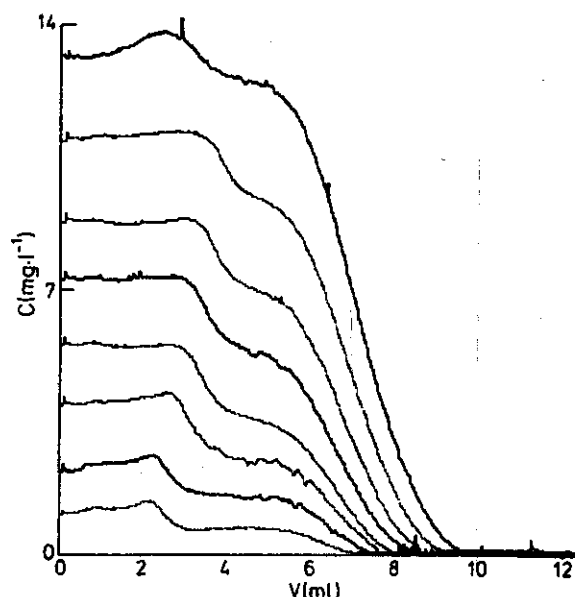


Fig. 11. Concentratie-afhankelijkheid, bij desorptie van benzeen, in een kolom met 6,00% organische stof bij het langer (5 dagen) in gebruik zijn van deze kolom

Uit fig. 11 blijkt dat er een knik zit in de desorptiecurven. Hiervoor is geen juiste verklaring gevonden. Een mogelijkheid is dat er een afbraakproduct is ontstaan die eerder desorbeerd dan benzeen.

Deze concentratie-afhankelijkheid blijkt niet meer op te treden nadat de afgesloten kolom één nacht in de oven bij 120°C gesterilliseerd is. Dit is tevens waargenomen in een kolom met 7,18% organische stof.

Het is zeer waarschijnlijk dat door sterilisatie bij 120°C het oppervlak van de organische stof veranderd. Hierom is het gevaarlijk de absolute R_d -waarden (zie hfdst. 2.1.2) te vergelijken. Alleen de adsorpties en desorpties mogen worden vergeleken en de trends van de adsorpties en desorpties onderling.

In fig. 12 zijn de R_d -waarden uitgezet tegen de influentconcentraties van de kolom met 6,00% organische stof voor en na sterillisatie (zie bijlage 2).

Uit fig. 12 blijkt dat na sterillisatie de R_d -waarde constant is en er dus geen concentratie-afhankelijkheid is. Voor sterillisatie is dit niet het geval, er is wel concentratie-afhankelijkheid, zowel voor adsorptie als desorptie.

De afwezigheid van concentratie-afhankelijkheid in een nieuwe kolom en het ontstaan van afhankelijkheid na 5 dagen en het verdwijnen van deze na sterillisatie duidt op microbiologische activiteit. Hierbij nemen micro-organismen substraat op of adsorbeerd er substraat aan

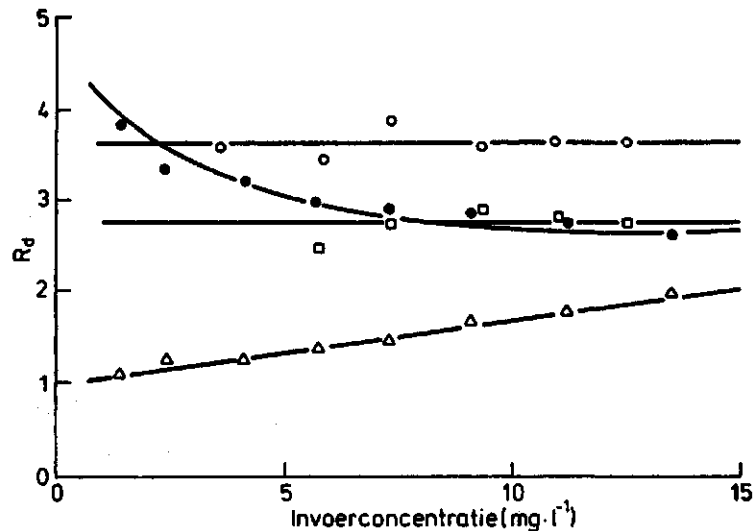


Fig. 12. De R_d -waarden uitgezet tegen de influentconcentratie van een kolom met 6,00% organische stof, bij adsorptie en desorptie van bezeen, voor en na sterillisatie van de kolom, met:

- = adsorptie voor sterillisatie
- = adsorptie na sterillisatie
- ▲ = desorptie voor sterillisatie
- = desorptie na sterillisatie

het oppervlak van deze organismen waarbij dus een toename aan adsorptievolumen ontstaat. Zo is juist voor desorptie een kleiner desorptievolumen het gevolg omdat de door de micro-organismen geadsorbeerde of opgenomen componenten niet meer vrijkomen. Het lijkt aannemelijk dat micro-organismen zich op adsorptieplaatsen ontwikkelen. Hierdoor wordt het aantal plaatsen waar alleen adsorptie optreedt kleiner.

Aangenomen dat het concentratie-effect bij de hoogste concentratie klein zal zijn blijft de totale hoeveelheid adsorptieplaatsen van gelijke grootte-orde hetgeen volgt uit de adsorptievolumina voor en met microbiologische activiteit (zie tabel 5).

Tabel 5. Adsorptievolumina voor bezeen bij verschillende kolommen voor en met microbiologische activiteit bij de hoogste influentconcentratie

% Org. koolstof	Doorbraakvolumina zonder micr. activiteit (ml)	Doorbraakvolume met micr. activiteit (ml)
1,51	3,92	3,84
3,48	8,29	8,05
4,16	9,06	9,19

De kleine verschillen kunnen worden verklaard uit de extra uitspoeling van organische stof in de periode tot er afbraak kwam (ca. 5 dagen).

In tabel 6 zijn de doorbraakvolumina weergegeven voor adsorptie bij aanwezigheid van microbiologische activiteit in de eerdgrond met 2,60; 6,00 en 7,18% organische stof. Uitgerekend is hoeveel benzeen

Tabel 6. Doorbraakvolumina in eerdgronden van respectievelijk 2,60; 6,00 en 7,18% organische stof bij adsorptie met aanwezigheid van microbiologische activiteit. Met tevens de hoeveelheid geadsorbeerd benzeen of toluen zonder microbiologische activiteit (q_0) en met microbiologische activiteit (q_A). Zie voor doorbraakcurven bijlage 2.

% Org. stof	Component	Concentratie (mg.l ⁻¹)	V _{ads} (ml)	q ₀ (mg)x10 ⁻²	q _A (mg)x10 ⁻²	q _A -q ₀ mgx10 ⁻²
2,60	benzeen	13,2	3,84	2,13	-	-
		11,6	3,94	1,98	1,87	0,11
		9,8	4,02	1,75	1,58	0,17
		8,1	4,04	1,46	1,30	0,16
		6,5	4,10	1,22	1,05	0,17
		5,2	4,20	1,02	0,84	0,18
		3,3	4,33	0,69	0,53	0,16
		2,0	4,45	0,44	0,32	0,12
2,60	tolueen	12,1	6,42	5,08	-	-
		10,2	6,66	4,52	4,27	0,25
		7,6	6,66	3,38	3,20	0,18
		6,3	6,98	3,01	2,65	0,36
		4,8	7,12	2,36	2,02	0,34
		2,6	7,47	1,38	1,11	0,27
		1,3	7,86	0,74	0,55	0,19
6,00	benzeen	13,5	8,05	7,84	-	-
		11,2	8,38	6,85	6,48	0,37
		9,1	8,61	5,79	5,28	0,51
		7,3	8,72	4,72	4,24	0,48
		5,7	8,92	3,79	3,25	0,54
		4,1	9,42	2,91	2,35	0,56
		2,4	9,73	1,82	1,41	0,41
1,4	10,88	1,17	0,78	0,39		
7,18	benzeen	13,2	9,19	9,17	-	-
		10,5	9,75	7,89	7,30	0,59
		8,3	10,00	6,44	5,77	0,67
		5,5	10,42	4,50	3,82	0,68
		3,2	10,92	2,78	2,22	0,56
		3,0	11,21	2,69	2,09	0,60
		1,7	12,76	1,79	1,18	0,61
0,5	12,32	0,50	0,35	0,15		

respectievelijk toluen geadsorbeerd is in de kolom. Ervan uitgaand dat het doorbraakvolume van de hoogste influentconcentratie nauwelijks beïnvloed zal zijn door de microbiologische activiteit (zie voorgaande alinea) is uitgerekend hoeveel benzeen of toluen er extra door de microbiologische activiteit is geadsorbeerd.

In fig. 13 zijn de hoeveelheden geadsorbeerde benzeen en toluen uitgezet tegen de influentconcentratie. De gestippelde lijn is de lijn die gevonden zou zijn als er geen microbiologische activiteit zou plaatsvinden.

Uit fig. 13 en tabel 6 volgt dat de hoeveelheid component die extra geadsorbeerd wordt door microbiologische activiteit een constante waarde heeft. Voor de adsorptie van benzeen in een eerdgrond met 6,00%

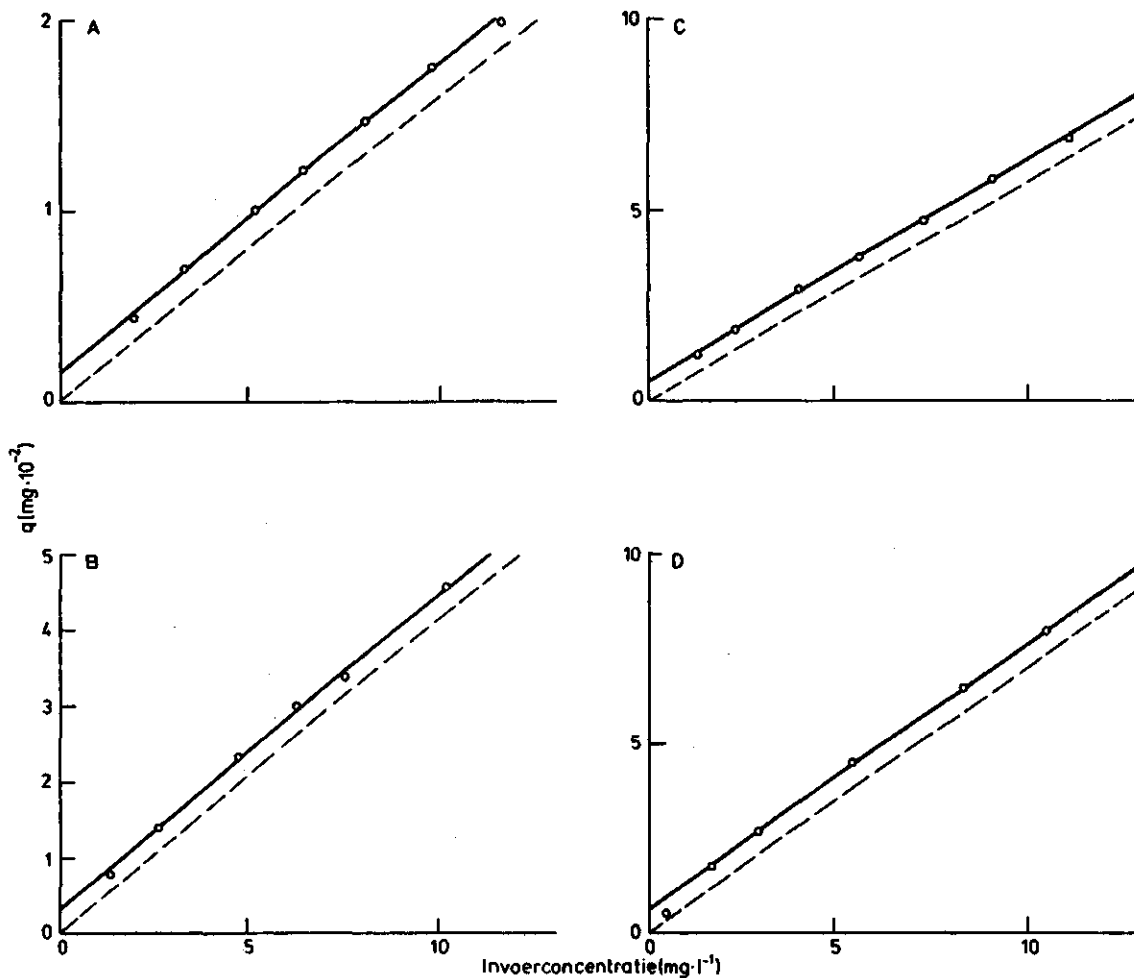


Fig. 13. Adsorptie isothermen van benzeen en toluen in eerdgronden met: 13a: benzeen in 2,19% organische stof; 13b: toluen in 2,60% organische stof; 13c: benzeen in 6,00% organische stof; 13d: benzeen in 7,18% organische stof

organische stof is de gemiddelde doorbraaktijd 90,9 min. De hoeveelheid extra opgenomen benzeen bedraagt 0,0045 mg zoals uit fig. 13 en tabel 6 blijkt. Dit is dus een extra opname van 0,0045 mg per 90,9 min ofwel $8,25 \cdot 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$. De kolom bevatte 4,50 g grond dus de extra adsorptie is $1,83 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Op soortgelijke wijze is voor benzeen in een kolom met 2,60% organische stof een extra adsorptie van $1,17 \cdot 10^{-9} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ gevonden en voor toluen $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. In de kolom met 7,18% organische stof is de extra adsorptie voor benzeen $1,84 \cdot 10^{-9} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Deze waarden zijn in dezelfde orde grootte en zijn voor afbraakcoëfficiënten vrij hoog zoals blijkt uit AKKERMAN (1986) waar waarden van $1,4 \cdot 10^{-9}$ tot $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ worden gevonden.

4.6. Effect microbiologische activiteit op de K_{oc}

Het verschil in K_{oc} 's tussen dit onderzoek en die gevonden door KARICKHOFF (1978) en SCHWARZENBACH en WESTALL (1981), (zie ook hfdst. 4.3 en 4.4) is niet alleen te verklaren door verschil in bodem en type organische stof. Door nu rekening te houden met microbiologische activiteiten is dit verschil wel te verklaren. De influentconcentraties gebruikt door Karickhoff en Schwarzenbach zijn respectievelijk een factor 1 tot en met 1000 en 100 kleiner dan de in dit onderzoek gebruikte concentraties, die van 1 tot $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ lopen. Uit fig. 13 blijkt dat bij lagere concentraties dan $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (extrapolatie van de grafiek) de hoeveelheid benzeen, toluen die extra geadsorbeerd wordt door microbiologische activiteit groter wordt dan de hoeveelheid die normaal, zonder microbiologische activiteit, geadsorbeerd wordt. In fig. 13c is dit bijvoorbeeld bij een influentconcentratie van $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ een factor $\pm 2\frac{1}{2}$, waarbij de hoeveelheid benzeen die geadsorbeerd met microbiologische activiteit $7,67 \text{ } \mu\text{g}$ is en zonder microbiologische activiteit $2,81 \text{ } \mu\text{g}$. Dit betekent ook dat een gevonden K_{oc} , terwijl er sprake is van microbiologische activiteit, een factor $2\frac{1}{2}$ kleiner is onder omstandigheden waarbij geen microbiologische activiteit aanwezig is.

Een factor $2\frac{1}{2}$ verklaart al het verschil met KARICKHOFF e.a. (1978) en SCHWARZENBACH en WESTALL (1981). Aangenomen dat de grondmonsters gebruikt door beide onderzoekers biologische activiteit hadden, zijn deze en hun resultaten niet tegenstrijdig.

5. CONCLUSIES

- De adsorptie van benzeen, toluen en xyleen in een eerdgrond vindt alleen plaats aan de organische stof en is daarom lineair positief gecorreleerd met het organische stofgehalte.
- De adsorptie is concentratie onafhankelijk binnen een gebied van 1-15 mg.l⁻¹ influentconcentratie.
- De adsorptie in eerdgronden vertoont een klein verschil met de adsorptie in podzolgronden. Dit verschil kan worden toegeschreven aan het type organische stof.
- Microbiologische activiteit geeft vergroting van de hoeveelheid stof die adsorbeert.
- De in dit onderzoek gevonden resultaten zijn niet tegenstrijdig met de resultaten van KARICKHOFF e.a. (1978) en SCHWARZENBACH en WESTALL (1981) wanneer er bij Karickhoff, Schwarzenbach en Westall sprake is geweest van microbiologische activiteit.

6. SAMENVATTING

In dit onderzoek is er gekeken naar de adsorptie van benzeen, toluen en xyleen in eerdgronden. Er bleek een lineaire relatie te bestaan tussen de adsorptie en het organische stofgehalte. Ook bleken er relaties te bestaan tussen de adsorptie van deze stoffen en hun oplosbaarheid respectievelijk octanol/waterverdeling.

Binnen een concentratiegebied van $1-15 \text{ mg.l}^{-1}$ is de adsorptie lineair. Na het gebruik van een kolom langer dan 5 dagen bleek er wel concentratieafhankelijkheid te ontstaan. Dit bleek veroorzaakt te worden door microbiologische activiteit.

LITERATUUR

- AKKERMAN, I., 1987. De afbraak van benzeen en het concentratieprofiel als functie van de hoogte in de luchtfase van de bodem. ICW-nota in voorbereiding.
- ATLAS, R.M., 1984. Petroleum microbiology. hfd. 10,14 Mac. Miller Publ. Co.
- BOSMAN, H.F.P.M., 1986. Oplosbaarheden en aktiviteitscoëfficiënten van apolaire organische stoffen opgelost in water, ICW-nota 1688, Wageningen.
- BOUTER, P., 1986. De adsorptie van aromaten aan de organische stof en lutumfractie van grond. ICW-nota 1686, Wageningen.
- FEWSON, C.A., 1981. Biodegradation of aromatics with industrial relevance. T. Leisinger (Ed.). Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds. p 141-179.
- GESTEL, C.A.M. VAN, 1984. Polycyclische koolwaterstoffen: bronnen en verspreiding in het milieu, gedrag en afbraak in de bodem en opname door planten. Rapport DOC/TOX 300/322, RIVM, Bilthoven.
- GIBSON, D.T., 1968. Microbial degradation of aromatic compounds. Science, 161 p 1093-1097.
- GSWEND, P.M. and S. WU, 1985. On the Constancy of Sediment Water Partition Coefficients of Hydrophobic Organic Pollutants. Env. Sci. Tech. Vol 19, No. 1, 1985.
- HARMSSEN, J. and S. EL GUINDY, 1985. Fast column experiments on a microscale to study exchange processes in soil. Concept-publicatie voor Geoderma.
- and J. HOEKS, 1983. Behaviour of oil components in soil and groundwater. Spec. Conf. Groundwater Contamination by Organic Micropollutants, Wolfheze (Poster guide).
- HOEKS, J., 1983. Retentie- en afbraakprocessen in de bodem. ICW-nota 1471, Wageningen.
- KARICKHOFF, S.W. e.a., 1978. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research vol. 13 p 241-248. Publ. Pergama Press Ltd. Great Britain.
- LOCH, J.P.G. e.a., 1985. Gedrag van gechloreerde koolwaterstoffen in de bodem; resultaten van kolomproeven. RIVM, Bilthoven.
- MEANS, C. and G. WOOD, 1980. Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. Env. Scien. Tech. Vol 14 No. 12 p 1524-1528.

- MERIAN, E. and M. ZANDER. Volatile aromatics. In O. Hutzinger: Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 3B (Anthropogenic compounds) Springer-Verlag, Berlin.
- SCHWARZENBACH, R.P. and J. WESTALL, 1981. Transport of non-polar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory Sorption Studies, Env. Scien. Tech. Vol. 15, No. 11 p 1360-1367.
- and J. WESTALL, 1984. Sorption of hydrophobic trace organics in groundwater systems.
- VERSTEEG, G.J., 1985. Onderzoek naar adsorptiegedrag van enkele aromaten in grondkolommen, met behulp van HPLC. ICW-nota 1635, Wageningen.
- WESTALL, J., 1984. Properties of organic compounds in relation to binding by natural materials. Proceedings of the Conference on Transport of contaminants in groundwater, Stockholm. Nov. 1985.

BIJLAGE 1

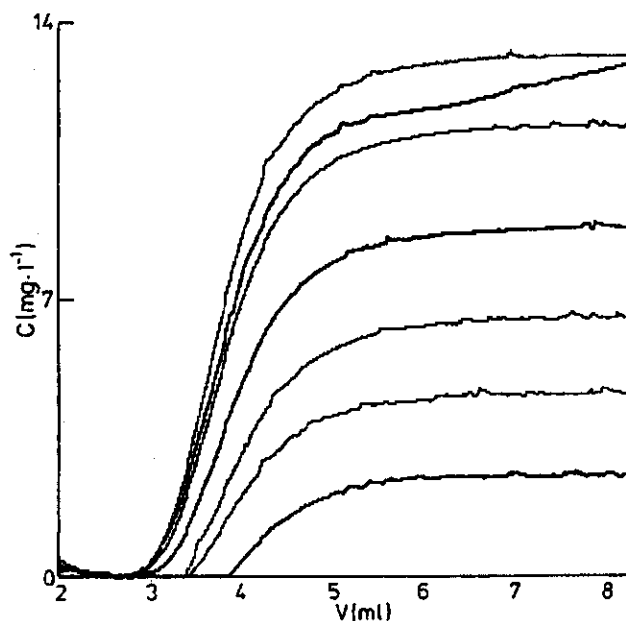


Fig. a. Doorbraakcurven van een reeks influentconcentraties benzeen in een eerdgrond met 2,60% organische stof. Bij de laagste concentraties zijn de curven afgekapt. Dit heeft als gevolg dat de doorbraakvolumina niet meer nauwkeurig te berekenen zijn. In tabel a staan de berekende doorbraakvolumina.

Tabel a. De doorbraakvolumina in een kolom met 2,60% organische stof voor de adsorptie van benzeen

Influentconcentratie mg.l ⁻¹	V _{doorbraak} (ml)
13,2	3,91
12,6	3,84
10,8	3,92
8,6	4,00
6,1	4,13*
4,1	4,16*
2,3	4,40*

*Afgekapte curven

BIJLAGE 2

- Effect microbiologische activiteit in een eerdgrond met 7,18% organische stof

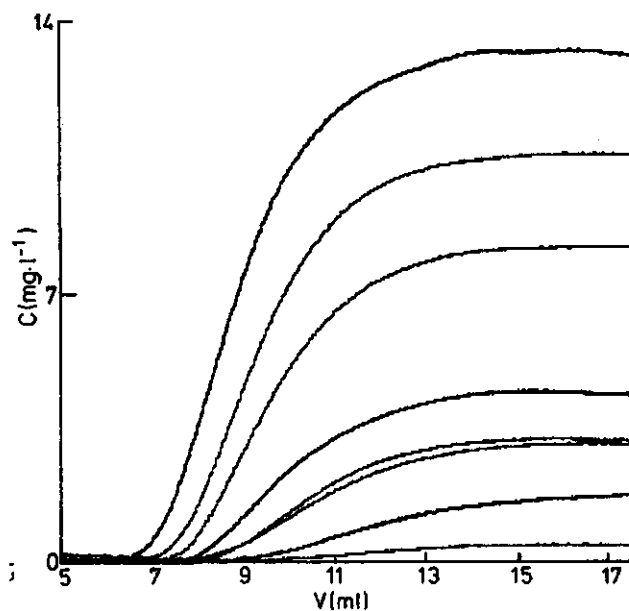


Fig. b. Adsorptiecurven voor benzeen in een kolom met 7,18% organische stof bij een reeks influentconcentraties met aanwezigheid van microbiologische activiteit. (De berekende doorbraakvolumina zijn vermeld in tabel 6 hoofdstuk 4.5)

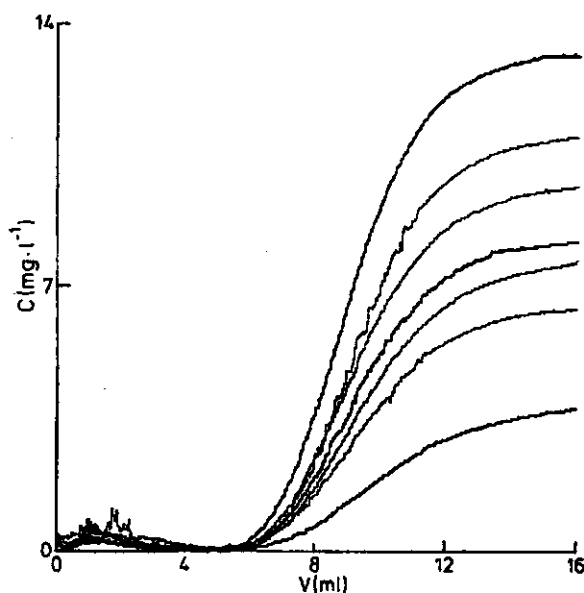


Fig. c. Adsorptiecurven voor benzeen in een kolom met 7,18% organische stof bij een reeks influentconcentraties na sterilisatie van de kolom

Bijlage 2 (vervolg)

Tabel c. Adsorptievolumina voor benzeen in een kolom met 7,18% organische stof bij een reeks influentconcentraties na sterillisatie van de kolom

Influentconcentratie (mg.l ⁻¹)	V _{doorbraak} (ml)
13,2	9,24
10,8	9,55
9,6	9,37
8,1	9,63
7,6	9,79
6,4	9,40
3,9	10,41

- Effect microbiologische activiteit in een eerdgrond met 2,60% organische stof.

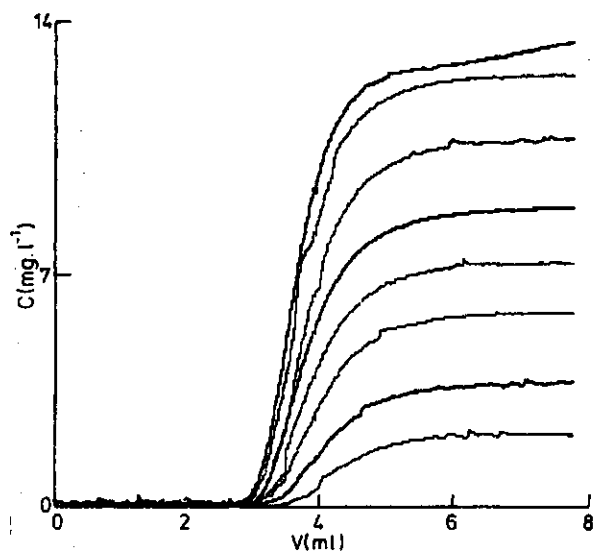


Fig. d. Adsorptiecurven voor benzeen in een kolom met 2,60% organische stof bij een reeks influentconcentraties met aanwezigheid van microbiologische activiteit

BIJLAGE 2 (vervolg)

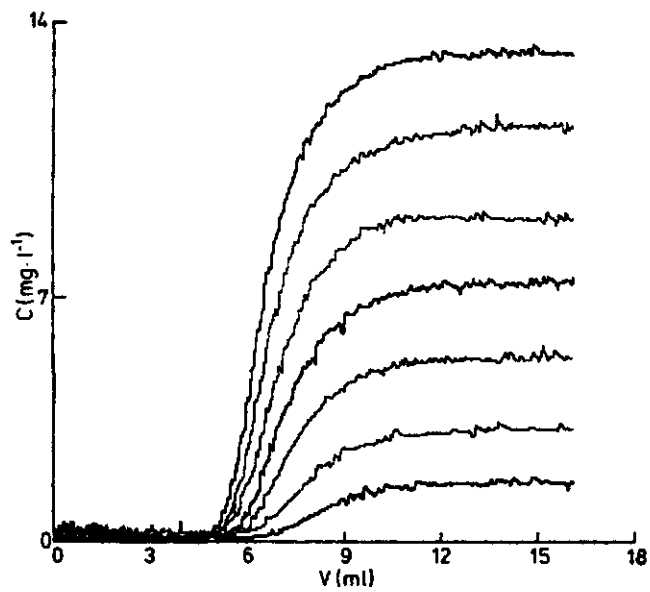


Fig. e. Adsorptiecurven voor toluen in een kolom met 2,60% organische stof bij een reeks influentconcentraties met aanwezigheid van microbiologische activiteit

De berekende doorbraakvolumina zijn vermeld in tabel 6 hoofdstuk 4.5.

- Effect microbiologische activiteit in een eerdgrond met 6,00% organische stof.

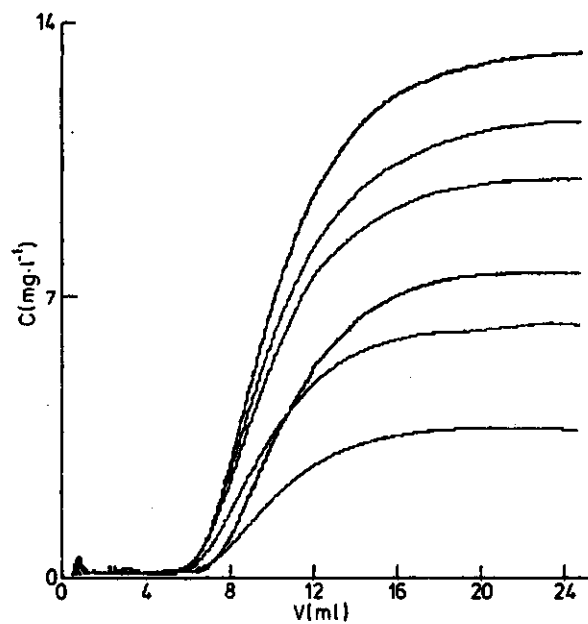


Fig. f. Adsorptiecurven voor benzeen in een kolom met 6,00% organische stof bij een reeks influentconcentraties na sterilisatie van de kolom

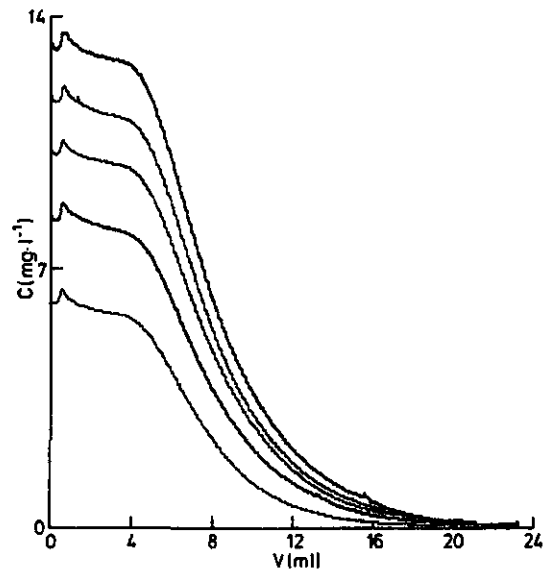


Fig. g. Desorptiecurven voor benzeen in een kolom met 6,00% organische stof bij een reeks influentconcentraties na sterillisatie van de kolom

Tabel h. De berekende doorbraakvolumina voor benzeen in een kolom met 6,00% organische stof voor sterillisatie met tevens de berekende R_d -waarden van voor sterillisatie

Influent- concentratie (mg.l^{-1})	Adsorptie		desorptie	
	V_{ads} (ml)	R_d	V_{des} (ml)	R_d
13,5	8,05	2,59	6,82	1,96
11,2	8,38	2,74	6,33	1,74
9,1	8,61	2,84	6,07	1,63
7,3	8,72	2,89	5,69	1,47
5,7	8,92	2,98	5,42	1,35
4,1	9,42	3,21	5,18	1,24
2,4	9,73	3,34	5,16	1,23
1,4	10,88	3,86	4,89	1,12

Tabel 1. De berekende doorbraakvolumina voor benzeen in een kolom met 6,00% organische stof na sterillisatie met tevens de berekende R_d -waarden van na sterillisatie

Influent- concentratie (mg.l ⁻¹)	Adsorptie		Desorptie	
	V _{ads} (ml)	R _d	V _{des} (ml)	R _d
12,5	10,29	3,65	8,69	2,73
10,9	10,30	3,66	8,85	2,80
9,3	10,15	3,59	9,02	2,87
7,3	10,82	3,89	8,70	2,74
5,9	9,84	3,45	8,07	2,47
3,6	10,19	3,61	-	-