

## I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. BESCHRIJVING VAN DE GELPERMEATIE-TECHNIEK	2
2.1. Het kolommateriaal	2
2.2. Scheiding met behulp van Sephadex	4
3. OPZET VAN DE EXPERIMENTEN	4
3.1. Proefopzet	4
3.2. Analyses	5
3.3. Chemische samenstelling van de monsters	6
4. OPTIMALISATIE VAN DE SCHEIDINGSTECHNIEK	7
4.1. Behandeling van de monsters	7
4.2. Precipitatieverschijnselen in de Sephadex-kolom	8
5. BESPREKING VAN DE RESULTATEN	9
5.1. Molecuulgrootte van de organische stoffen	9
5.2. De verdeling van de metalen over de organische fracties	10
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	14
7. LITERATUUR	16

## 1. INLEIDING

In ons land wordt ongeveer de helft van het vaste afval in of op de bodem gestort. Als geen speciale voorzieningen worden getroffen, dan zal regenwater in het afvalstort infiltreren en zullen allerlei uitloogbare stoffen in het percolatiewater terecht komen. Voordat dit water uiteindelijk het grondwater bereikt passeert het de niet-verzadigde bodemlaag onder het stort waar meerdere interactieprocessen plaatsvinden, waardoor de samenstelling van het percolatiewater sterk verandert. Sommige stoffen kunnen uit het percolatiewater verdwijnen door biologische afbraak, door precipitatie of adsorptie, andere stoffen blijven in opgeloste vorm aanwezig en kunnen het grondwater verontreinigen.

Om op laboratoriumschaal te bestuderen welke interactieprocessen zich afspelen in de bodem onder een vuilstortplaats zijn grondkolom-experimenten verricht met percolatiewater uit een stort in de methanogene fase (HOEKS, HOEKSTRA, RYHINER, 1984). Dit onderzoek richtte zich op het gedrag van organische stoffen, opgeloste zouten en zware metalen in verschillende gronden. De mobiliteit van zware metalen hangt voor een groot deel af van de mogelijkheid tot complexatie met organische verbindingen. Meer informatie over de aard van deze complexatie is dus belangrijk. In het hier beschreven onderzoek is een onderscheid gemaakt tussen complexatie van zware metalen met enerzijds hoog-moleculaire en anderzijds laag-moleculaire organische verbindingen. Om een scheiding te maken tussen hoog- en laag-moleculaire verbindingen is gelpermeatie (ook wel gelchromatografie of gelfiltratie) als scheidingstechniek toegepast. Bij deze techniek worden in een glazen kolom gevuld met het scheidingsmateriaal, moleculen gescheiden op molecuulgrootte. Deze techniek is eerder toegepast door HARMSSEN (1980), V.D. PEPPEL (1981) en HAMMINGA (1984). In deze nota wordt beschreven hoe gelpermeatie als scheidingstechniek is gebruikt bij het onderzoek

naar complexatie van zware metalen in het percolatiewater en in de effluenten van de kolomexperimenten beschreven door HOEKS, HOEKSTRA en RYHNER (1984).

## 2. BESCHRIJVING VAN DE GELPERMEATIE-TECHNIEK

### 2.1. Het kolom materiaal

De scheiding van moleculen naar grootte is uitgevoerd met Sephadex-kolommen. Sephadex is een merknaam voor een veel gebruikt kolom materiaal voor gelpermeatie. Sephadex bestaat uit een bedding vormende dextraan gel die is opgebouwd uit bepaalde gedeelten van dextraanmoleculen met epichloorhydrine ( $C_3H_5ClO$ ), welke kruislings zijn geschakeld. Door het grote aantal hydroxylgroepen in de ketens, is Sephadex sterk waterzuchtig en zwelt op in water en andere elektrolyt oplossingen. Sephadex bestaat uit zeer kleine korreltjes en is dankzij verschillen in poriediameters in staat stoffen te scheiden

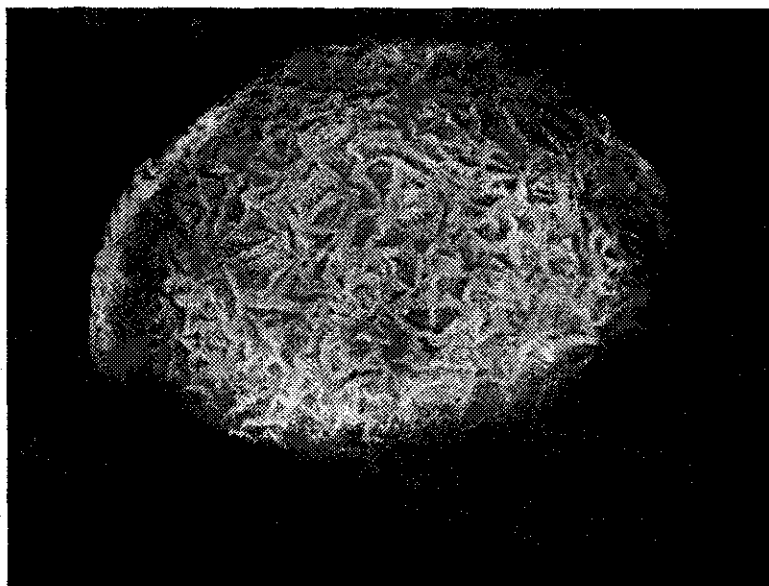


Fig. 1. Een droog korreltje Sephadex G-200, gezien door een electronen-microscop bij een vergroting van circa 7000 maal

naar molecuulgrootte. Er zijn diverse soorten Sephadex beschikbaar, elk verschillend in zwelvermogen. Het zwelvermogen is een belangrijke

eigenschap van de gel. Gels met een groot zwelvermogen worden gebruikt voor de scheiding van hoogmoleculaire stoffen, gels met een gering zwelvermogen voor de scheiding van laagmoleculaire stoffen. In tabel 1 staan een aantal gels vermeld met hun specifieke eigenschappen.

Tabel 1. Enkele Sephadex-gels met hun specifieke eigenschappen

Sephadex type	Diameter deeltjes ( $\mu$ )	Bereik Mol.gewicht	Bed. volume ml/g droog Sephadex
Sephadex G25 Coarse	100 - 300	100- 5000	4 - 6
Medium	50 - 150	" "	" "
Fine	20 - 80	" "	" "
Superfine	10 - 40	" "	" "
Sephadex G75	40 - 120	1000- 50 000	12 - 15
Superfine	10 - 40	" "	" "
Sephadex G200	40 - 120	1000-200 000	30 - 40
Superfine	10 - 40	" "	20 - 25

Om de gels te typeren naar hun zwelvermogen, is aan iedere type gel een getal toegekend dat het zwelvermogen aangeeft. Dit getal vertegenwoordigt de hoeveelheid water die door de gel wordt opgenomen, waarbij de hoeveelheid water die zich tussen het weefsel bevindt, buiten beschouwing wordt gelaten. Zo zal bijvoorbeeld Sephadex G-200 ongeveer 20 ml water per gram droge gel opnemen. Enkele typen Sephadex zijn verkrijgbaar in verschillende maten van deeltjesgrootte. Zo is er de Superfine, bedoeld voor kolomchromatografie waarbij een zeer duidelijke scheiding is vereist. De deeltjes zijn dan erg klein (10-40 $\mu$ ) zodat het dode volume tot een minimum beperkt blijft. De Sephadex Fine is bedoeld voor voorbereidende doeleinden, waarbij de doorstromsnelheid belangrijker is dan een zeer nauwkeurige scheiding. De types Coarse en Medium zijn bestemd voor chromatografie doeleinden waarbij een hoge doorstromsnelheid maar een lage druk noodzakelijk is.

## 2.2. S c h e i d i n g m e t b e h u l p v a n S e p h a d e x

Een glazen buis (kolom) wordt gepakt met het reeds in water opgezwollen Sephadex materiaal. Het te onderzoeken watermonster wordt vervolgens op de kolom gebracht en met water geëluëerd. Grote moleculen (hoog-moleculaire verbindingen), kunnen zich alleen verplaatsen door de grote poriën, terwijl kleine moleculen (laag-moleculaire verbindingen) zich zowel door de grote als de kleine poriën verplaatsen. Kleinere moleculen leggen hierdoor een langere weg af dan de grote moleculen en zullen later uit de kolom komen. Dit betekent dus dat moleculen later uit de kolom komen, naarmate het molecuul kleiner is. Aldus wordt een scheiding naar molecuulgrootte verkregen (fig. 2).

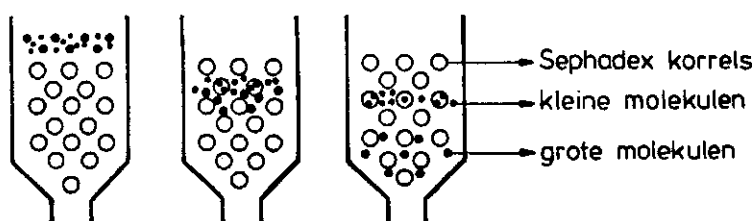


Fig. 2. Scheiding naar molecuulgrootte op een Sephadex kolom

## 3. OPZET VAN DE EXPERIMENTEN

### 3.1. P r o e f o p z e t

In fig. 3 is de proefopstelling schematisch weergegeven. De gebruikte glazen buis heeft een lengte van 40 cm en een inwendige diameter van 1 cm. Voor dit onderzoek is de kolom gevuld met Sephadex G-75 Superfine. De kolom is gepakt bij de doorstroomsnelheid zoals die ook gedurende de analyses is gebruikt, namelijk 2 ml per uur. Het te onderzoeken monster wordt bovenop de kolom gebracht,

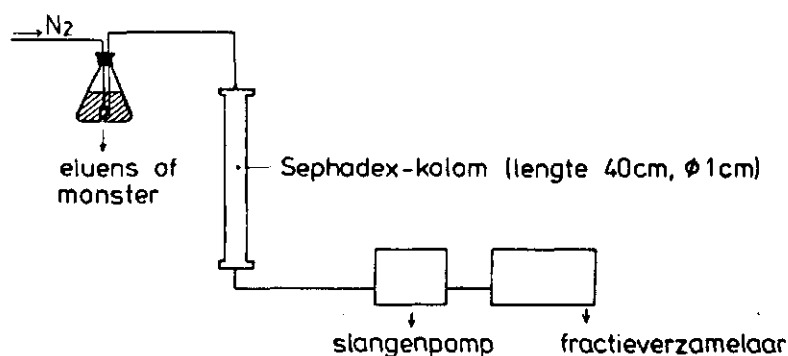


Fig. 3. De proefopstelling

waarbij een speciaal inlaatstuk ervoor zorgt, dat het monster gelijkmatig over het kolomoppervlak wordt verdeeld (fig. 4). Het eluens dat onderuit de kolom komt wordt in fracties van 1,5 ml in de fractieverzamelaar opgevangen. De fracties zijn aangezuurd met 50  $\mu$ l 65%  $\text{HNO}_3$ , waarna de analyses zijn verricht.

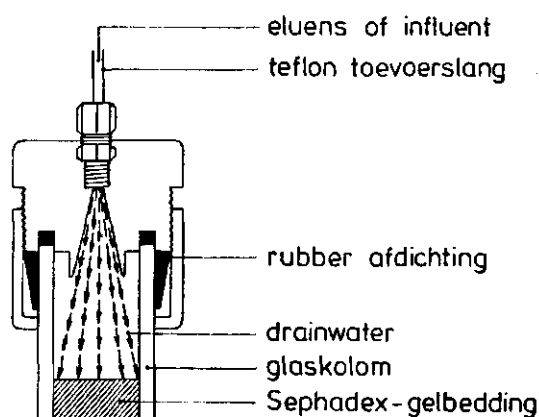


Fig. 4. Het inlaatstuk van de Sephadex-kolom

### 3.2. A n a l y s e s

Bij het onderzoek naar complexatie van zware metalen met hoog en laag-moleculaire organische verbindingen, zijn de volgende metalen in beschouwing genomen: ijzer (Fe), zink (Zn), lood (Pb), cadmium (Cd),

nikkel (Ni) en koper (Cu).

De metalen Fe, Zn en Ni zijn geanalyseerd met behulp van Atomaire Absorptie Spectrometrie (A.A.S.) waarbij gebruik werd gemaakt van een lucht-acetyleen vlam. De metalen Pb, Cu en Cd zijn eveneens geanalyseerd met behulp van A.A.S. maar gezien de lage concentraties is dit gebeurd met een grafietoven. Het gehalte aan organische verbindingen is bepaald met behulp van een Total Carbon Analyser (TOC).

### 3.3. Chemische samenstelling van de monsters

De gebruikte monsters waren afkomstig van een onderzoek met grondkolommen (zie inleiding). Deze experimenten met grondkolommen zijn onder anaërobe omstandigheden uitgevoerd. De pH van de monsters varieerde van 6,7 tot 7,0.

Tabel 2. De gemiddelde samenstelling van de onderzochte monsters (concentraties in  $\text{mg l}^{-1}$ )

Parameter	Percolatie- water	Effluenten grondkolommen		
		humusarm	humeus	klei
COD	1820	1753	1742	1797
TOC	709	594	645	585
$\text{NH}_4$	1160	1138	1143	1142
Na	2870	2991	2968	2958
K	1110	1103	1048	1061
Ca	206	214	175	117
Mg	164	154	152	159
Fe*	33	19	30,2	17,8
Zn*	0,47	0,12	0,10	< 0,01
Pb*	0,04	0,03	0,01	0,01
Cu*	0,10	0,09	0,07	0,07
Cd*	0,005	0,002	0,001	0,001
Ni*	0,30	0,29	0,34	0,32

\*Gemiddelde gehalten over de periode waarin de Sephadex-experimenten zijn verricht



#### 4. OPTIMALISATIE VAN DE SCHEIDINGSTECHNIEK

##### 4.1. B e h a n d e l i n g v a n d e m o n s t e r s

In de onderzochte monsters, afkomstig van een onderzoek met grondkolommen, bevonden zich soms vaste deeltjes. Dit kunnen gronddeeltjes zijn of eventueel neergeslagen humuszuren of ijzerverbindingen. Het gevaar bestaat dat aan dit neerslag metaal ionen adsorberen waardoor verlies optreedt. Bovendien kunnen toevoerslangetjes en de Sephadexkolom verstopt raken. Daarom zijn de monsters in eerste instantie gefiltreerd door een membraanfilter met een poriëngrootte van  $1,2 \mu\text{m}$ . HAMMINGA (1984) ontdekte echter dat de hoeveelheid neerslag die na filtratie achterblijft, per keer sterk kan verschillen. Filtreren blijkt dus een negatief effect te hebben op de betrouwbaarheid van de analyse. Daarom is gezocht naar een betere monsterbehandeling.

Het onderzoek met de grondkolommen (zie Inleiding) is onder anaërobe omstandigheden uitgevoerd en zowel het percolatiewater als de kolom-effluenten zijn anaeroob gehouden, door een mengsel van stikstof- ( $\text{N}_2$ ) en koolzuurgas ( $\text{CO}_2$ ) door te leiden. Wanneer nu van het opgevangen effluent een monster wordt genomen, verandert de  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  verhouding boven het vloeistofoppervlak en komt het monster weer in aanraking met zuurstof ( $\text{O}_2$ ). Er ontstaat troebeling in het monster en er vormt zich een neerslag van ijzer (III)oxide, waaraan metaalionen kunnen adsorberen. Het is daarom van groot belang dat het monster zo min mogelijk aan de lucht wordt blootgesteld. De volgende bemonsteringsprocedure is toegepast. Een glazen potje met een inhoud van ongeveer 5 ml is geheel met monster gevuld. Direct na de monsternamen wordt het potje afgesloten met een plastic dekseltje. In dit dekseltje bevindt zich een gaatje waarin precies het bemonsteringsslangetje van de Sephadexkolom past. Het gebruik van deze bemonsteringsmethode gaf goede resultaten. Wanneer het monster één dag of langer moet worden bewaard, is het echter verstandig het monster in een geheel glazen systeem te bewaren om diffusie van zuurstof door het dekseltje te vermijden. Het systeem waarin het monster wordt bewaard, dient geheel te zijn gevuld.

Hier dient nadrukkelijk te worden vermeld dat deze behandeling van het monster alleen van toepassing is voor het hier gebruikte percolatiewater (Amt Delden 1982-1983). Voor andere typen watermonsters

kan een andere behandelingsmethode noodzakelijk zijn. De hier beschreven behandelingswijze illustreert dat er problemen kunnen optreden bij de monstername en de monsterbehandeling en dat deze problemen per geval kunnen wisselen.

#### 4.2. P r e c i p i t a t i e v e r s c h i j n s e l e n i n d e S e p h a d e x - k o l o m

Bij eerder onderzoek naar de complexering van zware metalen door VAN DE PEPPEL (1981) is gebleken dat ijzer in de kolom kan achterblijven. De oorzaak hiervan is, dat  $Fe^{2+}$ -ionen oxyderen tot  $Fe^{3+}$ -ionen en vervolgens neerslaan als Fe(hydr)oxyden. Op dit neergeslagen ijzer (hydr)oxyde kunnen bovendien andere metaalionen adsorberen. In enkele gevallen was de precipitatie van Fe(hydr)oxyden te constateren aan bruinkleuring bovenin de kolom. Hieruit blijkt dat juist bovenin de kolom zuurstof aanwezig is waardoor ijzerionen kunnen oxyderen. Het is daarom van essentieel belang dat zoveel mogelijk onder anaerobe omstandigheden wordt gewerkt. Het eluens is hiertoe zuurstofloos gehouden door stikstofgas door te leiden. De behandeling van het monster is reeds beschreven onder 4.1.

Ondanks het zuurstofloos houden van het eluens door het doorleiden van stikstof, vond HAMMINGA (1984) dat er toch nog ijzer in de kolom achterbleef. De gevonden recovery's lagen tussen 15-60%. Er is toen gezocht naar een methode waarbij zuurstof onschadelijk wordt gemaakt voordat het de metaalionen kan doen neerslaan. Door LAGAS (1981) wordt het gebruik van ascorbinezuur aangeraden, teneinde het reageren van  $Fe^{2+}$ -ionen met zuurstof te voorkomen. Het eenwaardig negatieve ascorbinezuur-ion is een sterkere reductor dan  $Fe^{2+}$  en reageert daarom eerder met zuurstof. Pas als alle ascorbinezuur is geöxydeerd, zal  $Fe^{2+}$  met zuurstof kunnen reageren.

De oplosbaarheid van zuurstof in water is circa  $9 \text{ mgL}^{-1}$ . Om alle zuurstof uit het eluens te verwijderen, is naast het doorleiden van stikstof nog 30 mg ascorbinezuur per liter eluens toegevoegd. Deze hoeveelheid ascorbinezuur kan 5,5 mg zuurstof per liter reduceren. Dit lijkt ruimschoots voldoende om in combinatie met stikstof alle zuurstof uit het eluens te verwijderen. Door het toevoegen van ascorbinezuur daalt overigens de pH. Het is daarom noodzakelijk de pH met een natronloog-oplossing weer op circa 7 te brengen.

Aan het gebruik van ascorbinezuur zijn nog andere nadelen verbonden. Het eenwaardig negatieve ascorbinezuur kan met metalen complexen vormen. Dit kan een verschuiving van hoog-naar laag-moleculair gebonden metalen veroorzaken. Het is daarom wenselijk om niet meer ascorbinezuur toe te voegen dan noodzakelijk is om de zuurstof te verwijderen.

Het gebruik van ascorbinezuur leverde met name bij de loodanalyse problemen op. Na het toevoegen van ascorbinezuur aan het monster, bleek al direct de helft van het lood, gemeten in een monster zonder ascorbinezuur, verdwenen te zijn. Het is in principe mogelijk dat bij het oplossen van ascorbinezuur (roeren, mengen) tevens opnieuw zuurstof wordt opgelost. Hierdoor is het mogelijk dat de in het monster aanwezige zware metalen oxyderen, waardoor verliezen ontstaan. Bij de hier beschreven analyses in het percolatiewater is dan ook geen gebruik meer gemaakt van ascorbinezuur.

Om er absoluut zeker van te zijn dat er geen metalen in de kolom zijn achtergebleven, is de kolom na elke analyse doorgespoeld met een 0,1 N EDTA-oplossing en daarna met 0,1 N azijnzuur. Ook voorafgaand aan de eerste analyse op een vers gepakte kolom werd deze reinigingsprocedure toegepast.

## 5. BESPREKING VAN DE RESULTATEN

### 5.1. M o l e c u u l g r o o t t e v a n d e o r g a n i s c h e s t o f f e n

Het percolatiewater dat bij het experiment met grondkolommen als influent wordt gebruikt, is afkomstig van een afvalstortplaats die zich in de methaangistingsfase bevindt (Amt-Delden). Het percolatiewater heeft een COD van circa  $1800 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . De organische verbindingen bestaan voor circa 4% uit verbindingen met een molecuulmassa  $> 50\,000$  en voor 96% uit verbindingen met een molecuulmassa  $< 1000$ . Na aanzuren van het percolatiewater met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tot pH 1,5, slaat 12% van de COD neer. Dit duidt op de aanwezigheid van humus- en fulvozuren. Na een gaschromatografische analyse bleek dat in het percolatiewater nauwelijks vetzuren aanwezig waren. Alleen azijnzuur was in zeer geringe concentratie aantoonbaar ( $\pm 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Eerder onderzoek naar de aard van organische stoffen in percolatiewater, is verricht door HARMSSEN (1980). Hij gebruikte hiervoor percolatiewater van de VAM-stortplaats te Wijster, welke zich ook in de methaangistingsfase bevond. Het gehalte aan organische stoffen in het door hem onderzochte percolatiewater bedroeg circa  $7000 \text{ mg l}^{-1}$ , gemeten als COD, waarvan circa 12% in de categorie hoog-moleculaire verbindingen viel ( $M > 50\ 000$ ). Ook de gehalten aan metalen waren aanzienlijk hoger (tabel 3). Overigens had het onderzoek van Harmsen betrekking op percolatiewater van de VAM-stortplaats, dat vergaand gestabiliseerd was (COD/BOD verhouding  $\approx 140$ ). Hoewel de concentraties in het hier gebruikte percolatiewater lager zijn, is dit water minder ver gestabiliseerd (COD/BOD  $\approx 10$ ).

Tabel 3. Enkele verschillen in het door Harmsen onderzochte percolatiewater, vergeleken met het in deze nota beschreven percolatiewater, beiden afkomstig van een afvalstort in de methaangistingsfase

Parameter	Harmsen (1980)	Hoekstra (1984)
pH	7,0	7,2
COD	7000 $\text{mg l}^{-1}$	1800 $\text{mg l}^{-1}$
TOC	2100 "	700 "
BOD	50 "	175 "
Fe	40 "	33 "
Zn	1,6 "	0,47 "
Pb	1,0 "	0,04 "
Cd	0,02 "	0,005 "
Ni	0,40 "	0,30 "
Cu	0,20 "	0,10 "

## 5.2. De verdeling van de metalen over de organische fracties

Niet alleen de gehalten aan organische verbindingen maar ook de verdeling van organische stoffen over hoog en laag moleculaire fracties en de verdeling van de metalen over deze fracties ligt hier duidelijk anders in vergelijking met de resultaten van Harmsen (tabel 4).

Tabel 4. De verdeling van enkele metalen en de organische verbindingen in %, over groepen organische verbindingen met diverse molecuulmassa's (M) vergeleken met de resultaten van HARMSSEN (1980)

	Harmsen (1980)			Hoekstra (1984)		
	M < 1000	1000 < M < 50 000	M ≥ 50 000	M < 1000	1000 < M < 50 000	M > 50 000
TOC	68	20	12	96		4
Fe			100	100		
Pb			100	64		36
Zn	95		5	100		
Cu		n.b.*		46	19	35
Cd		n.b.*		100		
Ni		n.b.*		20		80

\* n.b.= niet bepaald

Er is met name een groot verschil in complexering bij Fe en Pb. HARMSSEN (1980) vindt complexering van Fe en Pb uitsluitend aan de hoog-moleculaire verbindingen, terwijl in het percolatiewater uit Delden complexatie van deze componenten hoofdzakelijk aan de laag-moleculaire verbindingen plaatsvindt. Het betreft hier kennelijk heel andere organische stoffen met andere complexerende eigenschappen dan in het onderzoek van Harmsen. Dit verschil in organische verbindingen kan als volgt worden verklaard.

Zowel het afvalstort waarvan Harmsen het percolatiewater betrok (Wijster) en het afvalstort waarvan het in deze nota beschreven percolatiewater afkomstig is (Delden), bevonden zich in de methaangistingsfase. Toch zijn er enkele verschillen. Het afvalstort te Wijster heeft in 1 jaar tijd de methaangistingsfase bereikt en het percolatiewater is al vergaand gestabiliseerd (COD/BOD  $\approx$  140). Het afvalstort in Delden heeft er 8 à 9 jaar over gedaan om de methaangistingsfase te bereiken. Bovendien is dit percolatiewater veel minder gestabiliseerd. Het is daarom niet verwonderlijk dat de samenstelling van onder andere de organische verbindingen in deze twee typen percolatiewater aanzienlijk verschilt. Het lijkt aannemelijk dat tijdens de methaangistingsfase de concentratie aan opgeloste organische stoffen nog verder afneemt in de tijd (tabel 3).

Het verschil in complexering van Fe en Pb (tabel 4) kan nog verder worden toegelicht. Het is bekend dat Pb zeer stabiele complexen vormt met humuszuren. De hoog-moleculaire verbindingen bestaan waarschijnlijk uit humusachtige verbindingen. Dit geldt ook voor een groot deel van de laag-moleculaire verbindingen, aangezien Harmsen vond dat 40% van de organische stof neerslaat na aanzuren tot pH 1,5, terwijl 75% van de organische stof een kookpunt heeft boven 300°C. Bij het percolatiewater uit Delden sloeg slechts 12% van de organische stof neer na aanzuren tot pH 1,5, terwijl 53% van de organische stoffen een kookpunt heeft boven 300°C, dit betekent dat de organische stoffen met een sterk complexerend vermogen in het percolatiewater uit Delden zowel absoluut als relatief minder belangrijk zijn.

Ook blijken de hoog-moleculaire verbindingen in het percolatiewater uit Wijster zeer sterke ijzercomplexen te vormen. Harmsen vond dat zelfs na beluchten van het percolatiewater geen ijzer neersloeg. In het percolatiewater uit Delden blijken deze goede complexvormers in de hoog moleculaire fractie te zijn verdwenen. Fe is hier aan de laag moleculaire stoffen gecomplexeerd. Deze complexen zijn zeer zeker minder stabiel. Dit blijkt ook uit het feit, dat Fe direct neerslaat wanneer het percolatiewater aan de lucht wordt blootgesteld. Voor de monsternamen moesten dan ook speciale maatregelen worden getroffen, zie onder 4.1.

In tabel 5 is de verdeling van de metalen over de organische fracties weergegeven voor het percolatiewater en de effluenten van de kolomexperimenten met grond.

De gehalten aan Cd en Zn in het percolatiewater liggen net boven de detectiegrens. Wanneer een monster na scheiding op de Sephadex-kolom is verdeeld in fracties waarvan bijvoorbeeld 5-10 fracties Zn en Cd bevatten dan zijn de concentraties niet meer nauwkeurig te meten. De analysegegevens van de AAS vertonen wel een verhoging van het basisniveau in de fracties waar zich ook de laag-moleculaire organische verbindingen bevinden. Hieruit kan worden geconcludeerd dat in het percolatiewater en in de effluenten van de grondkolommen, Zn en Cd is gecomplexeerd met de laag-moleculaire organische verbindingen. Hetzelfde geldt voor Fe waarbij, in tegenstelling tot Zn en Cd, de concentraties duidelijk meetbaar waren.

Tabel 5. De verdeling van organische stoffen over hoog- en laag-moleculaire fracties en de verdeling van de metalen over deze fracties voor het percolatiewater en de effluenten van de grondkolommen (in %)

	Influent perc. water Delden % gebonden aan org. stof met mol. massa						Humusarm zand			Humus zand			Rivierklei						
	<1000 50 000		1000- 50 000		>50 000		<1000 50 000		1000- 50 000		>50 000		<1000 50 000		1000- 50 000		>50 000		
Fe	100	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	100	-	-	-
Cu	35	19	46	41	3	56	43	18	39	33	28	39							
Ni	80	-	20	100	-	-	100	-	-	100	-	-	100	-	-	100	-	-	-
Pb	61	-	39	81	-	19	47	-	53	75	-	25							
Verdeling TOC over div. mol. groottes	98	< 3	2	91	3	6	98	< 3	2	92	5	3							

Cu en Pb zijn in het percolatiewater en ook in de effluenten van de grondkolommen gecomplexed met zowel de hoog- als de laag-moleculaire organische verbindingen. Wat Ni betreft geldt dit alleen voor het percolatiewater. In de kolom-effluenten is Ni alleen gecomplexed met de laag-moleculaire organische verbindingen. De organische componenten in de hoog-moleculaire fracties welke sterke complexen vormen met Ni, zijn in de kolomeffluenten kennelijk verdwenen.

## 6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De toevoer van zware metalen aan het bodemmilieu vormt een bedreiging voor de kwaliteit van het grondwater, vooral als de mobiliteit van de metalen groot is. De mobiliteit van zware metalen hangt voor een groot deel af van de mate van complexering met organische verbindingen. Bij het onderzoek naar het gedrag van zware metalen in percolatiewater van een vuilstort in de methaangistingsfase, is getracht meer informatie te verkrijgen over deze complexering. Met behulp van gelfiltratie is een scheiding gemaakt tussen hoog- en laag-moleculaire organische stoffen en de daarmee gecomplexede zware metalen. Op een kolom gevuld met het scheidingsmateriaal Sephadex worden moleculen naar molecuulgrootte gescheiden.

De onderzochte monsters waren afkomstig van een kolom-experiment dat geheel onder anaerobe omstandigheden werd uitgevoerd. Bij de monsternamen ten behoeve van de scheiding op de Sephadex-kolom kunnen de monsters in contact komen met de lucht, waarbij een neerslag van Fe(hydr)oxyde kan ontstaan. Dit neerslag kan andere metaalionen adsorberen waardoor verliezen optreden. Het is daarom noodzakelijk dergelijke anaerobe monsters in een geheel gevuld, gasdicht systeem te bewaren (glas).

Teneinde het neerslaan van Fe in de Sephadex-kolom te voorkomen, is het eluens zuurstofvrij gehouden met stikstofgas. Bovendien is aan het eluens ascorbinezuur toegevoegd (LAGAS, 1981). Het eenwaardig negatieve ascorbinezuurion is een sterkere reductor dan  $Fe^{2+}$  en zal dus eerder met zuurstof reageren. Het gebruik van ascorbinezuur bij het hier onderzochte percolatiewater, gaf geen goede resultaten. Met name bij de loodanalyse leidde het gebruik van ascorbinezuur tot verliezen. Al direct na de toevoeging van ascorbinezuur was de helft



## 7. LITERATUUR

- HAMMINGA, W., 1984. De complexatie van zware metalen aan TOC in percolatiewater, gescheiden met behulp van een Sephadex-kolom. ICW nota 1502
- HARMSSEN, J., 1980. Identification of organic compounds in the leachate of a waste tip. ICW nota 1227
- HOEKS, J., H. HOEKSTRA en A.H. RYHINER, 1984. Kolomproeven met percolatiewater uit een afvalstort III. Gedrag van niet-verzuurd, gestabiliseerd percolatiewater in de bodem. ICW nota 1530
- LAGAS, P., K. HARMSSEN, 1980. Complexering van zware metalen in vuilstortpercolaat (Delden). RID rapport cbh-80-1
- PEPPEL, A.C. V.D., 1981. De complexatie van zware metalen met hoog- en laag-moleculaire stoffen gescheiden met behulp van gel-permeatie. ICW nota 1280
- PHARMACIA, 1975. Sephadex. Gel filtration in theory and practice. Pharmacia Fine Chemicals, Uppsala, Sweden

van de hoeveelheid Pb, gemeten in een monster waaraan geen ascorbinezuur is toegevoegd, verdwenen. Het oplossen van ascorbinezuur (mengen, roeren) heeft waarschijnlijk tot gevolg dat opnieuw zuurstof wordt opgelost. Hierdoor kunnen de zware metalen oxyderen wat verliezen tot gevolg heeft. Bij de hier beschreven experimenten op de Sephadex-kolom is dan ook geen ascorbinezuur gebruikt.

Om de Sephadex-kolom te reinigen van eventueel achtergebleven metalen, werd de kolom na elke analyse doorgeleid met 0,1 N EDTA-oplossing en daarna met 0,1 N azijnzuur. Ook voor de eerste analyse op een vers gepakte kolom werd deze reinigingsprocedure toegepast.

De in deze nota beschreven monsterbehandeling is alleen van toepassing op het hier gebruikte percolatiewater (Amt Delden 1982-1983). Voor andere typen watermonsters kan een andere behandelingsmethode noodzakelijk zijn.

De hier beschreven behandelwijze dient alleen ter indicatie van problemen, die zich bij de scheiding op een Sephadex-kolom kunnen voordoen.