

NN31545.1010

A 1010

oktober 1977

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding

ONDERZOEK NAAR OPGELOSTE ORGANISCHE STOFFEN IN HET
PERKOLATIEWATER VAN DE VUILSTORTPLAATS AMBT-DELLEN

J. Harmsen

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

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0125 0428

ISBN 161 340 - 02

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. METHODIEK	1
2.1. Opzet en uitvoering	1
2.2. Infrarood spektrometrie	4
2.3. Kernspinresonantie of NMR	5
3. RESULTATEN EN CONCLUSIES	8
3.1. De meest voorkomende componenten in het perkola- tiewater	8
3.2. Sporen van organische verbindingen	10
3.2.1. Hoog moleculaire stoffen	10
3.2.2. Met hexaan extraheerbare stoffen	12
3.2.3. De alifaten	18
3.2.4. De aromaten	19
3.2.5. De oxy's	21
3.2.6. Fosforverbindingen	23
4. SAMENVATTING	24
5. LITERATUUR	25
BIJLAGEN: 1. De extractie in het extractie-apparaat	27
2. De verwerking van het extract	28
3. Gaschromatografische analyse van de fracties	29

1. INLEIDING

Een groot deel van het vaste afval in Nederland wordt in of op de bodem gestort. In het afvalstort wordt het afval door biologische processen afgebroken. De afbraakprodukten kunnen oplossen en met het regenwater, dat door het stort perkoleert, worden meegenomen. Ook kunnen in het perkolatiewater vloeibare afvalstoffen zoals organische oplosmiddelen en olie oplossen. Het perkolatiewater komt uiteindelijk in de bodem terecht en kan verontreiniging van het grondwater veroorzaken. In verband hiermee is het belangrijk te weten wat de samenstelling van het perkolatiewater is, en in hoeverre de opgeloste stoffen afbreekbaar zijn, in de bodem worden geadsorbeerd of ongehinderd kunnen doordringen tot het grondwater.

De aard van de organische stoffen in het perkolatiewater kan ook informatie verschaffen over de mogelijkheid van complexering van zware metalen in het perkolatiewater.

In deze nota worden de resultaten beschreven van onderzoek naar de aard en concentratie van opgeloste organische stoffen in het perkolatiewater van de vuilstortplaats in Ambt-Delden.

2. METHODIEK

2.1. O p z e t e n u i t v o e r i n g

Veel van de in perkolatiewater voorkomende bestanddelen kunnen betrekkelijk gemakkelijk worden bepaald met behulp van titrimetrie, colorimetrie en atomaire absorptie. Deze methodieken zullen apart worden beschreven in een nog te verschijnen nota. Hier zal alleen de techniek betreffende de analyse van opgeloste organische stoffen uitvoeriger worden besproken.

Opvallend voor het perkolatiewater is de hoge COD (tot 70.000 mg O_2/l). Een groot deel van de COD moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van vrije vluchtige vetzuren. De gaschromatografische analyse van deze zuren is reeds eerder beschreven (HARMSSEN, 1977).

Om informatie te krijgen over de rest van de COD is een apparaat ontwikkeld voor extractie van een grote hoeveelheid water (fig. 1). Een soortgelijk apparaat werd eerder gebruikt door MEIJERS en VAN DER LEER van het KIWA (1974). De behandeling van het aldus verkregen extract is gebeurd volgens een methode afkomstig van het KIWA. Bij deze extractie lossen de organische stoffen op in hexaan en kunnen dan gaschromatografisch worden bepaald.

Het principe berust erop dat hexaan wordt overgedestilleerd en via de inleidbuis IX (fig. 1) door een magneetroeder in het water wordt gedispergeerd. Boven in de fles XI ontmengen water en hexaan weer, waarna de hexaan via de overloopbuis terugvloeit in de destillatiekolf IV. Hier wordt de hexaan opnieuw overgedestilleerd en aldus herhaalde malen door het watermonster gerecirculeerd, waardoor een uitputtende extractie van het water plaatsvindt. Uiteindelijk bevinden alle met hexaan extraheerbare stoffen zich in de hexaan. Na concentratie in een Kuderna-Danish apparaat (zie bijlage) worden dan de zuren en basen verwijderd door extractie met respectievelijk NaOH en HCl. De dan overgebleven neutrale stoffen worden over een silicagelkolom gescheiden in alifaten (olie), aromaten en geoxydeerde verbindingen.

Alle fracties zijn gaschromatografisch onderzocht. Daarbij bleek dat in elke fractie een groot aantal verschillende stoffen voorkwam. Om na te gaan welk soort verbindingen dit zijn, is nader onderzoek uitgevoerd op de afdeling Organische Chemie van de Landbouw Hogeschool met behulp van infrarood-spektrometrie en NMR (Nuclear Magnetic Resonance). Met de infrarood is het mogelijk om specifieke groepen, zoals -OH en C=O te identificeren en bij NMR een kwalificatie van protonen te geven (b.v. aromatisch, alifatisch). Bij zuivere stoffen kan dit leiden tot opheldering van de structuur, maar aangezien de fracties uit tientallen stoffen bestonden, konden de infrarood en NMR analyses alleen gegevens verstrekken over de aanwezigheid van stoffen met bijvoorbeeld een -OH groep of van esters, zonder dat de

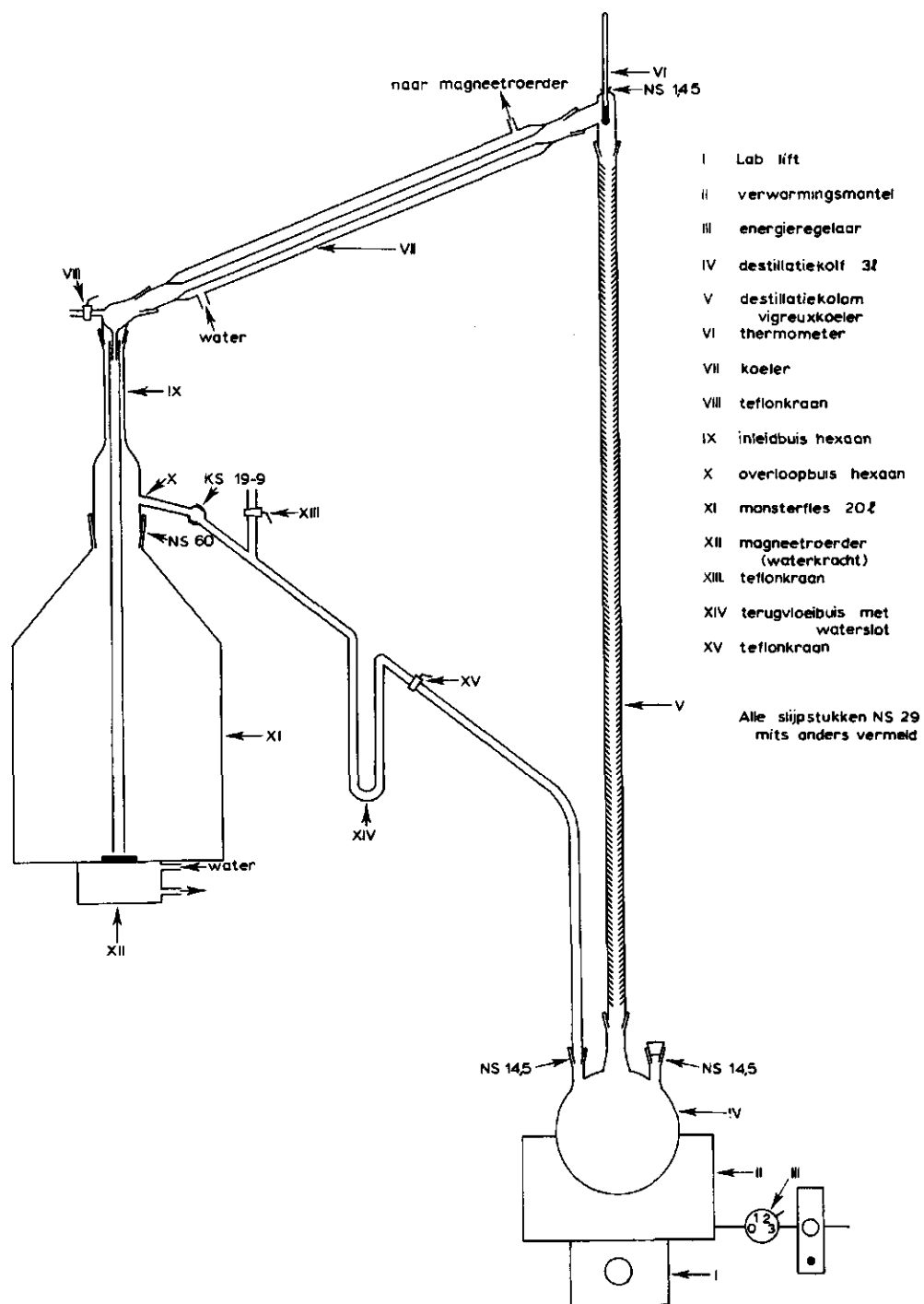


Fig. 1. Apparaat voor continue extractie van watermonsters

exacte structuur van deze stoffen is aan te geven.

In het volgende deel van dit hoofdstuk wordt in het kort de infrarood spektrometrie en de NMR of kernspinresonantie beschreven. Voor nadere informatie kan worden verwezen naar DE GALAN (1969), SKOOG en WEST (1971) en ROBERTS en CASERIO (1967).

2.2. I n f r a r o o d s p e k t r o m e t r i e

Moleculen kunnen elektromagnetische straling absorberen. Door elektronenovergangen in het molecuul (overgang van elektronen van een lager naar een hoger energieniveau) kan bijvoorbeeld licht uit het zichtbare en ultraviolette gebied worden geabsorbeerd, hetgeen wordt gebruikt bij vele kwantitatieve spektrometrische analyses. Naast elektronenovergangen kunnen in een molecuul ook vibratieovergangen plaatsvinden. Dit zijn veranderingen in trilling tussen atomen of groepen atomen binnen een molecuul. Deze vibratieovergangen kunnen optreden bij absorptie van infrarode straling. Tussen elke binding in een molecuul kunnen slechts bepaalde vibratieovergangen plaatsvinden en deze komen weer overeen met een bepaald deel van het licht uit het infrarood spectrum. Het spectrum van een stof bestaat dan uit een aantal absorptiebanden. In tabel 1 staan enkele overgangen vermeld. De infraroodstraling is weergegeven in cm^{-1} (1/golflengte).

Tabel 1. Enkele karakteristieke infrarood overgangen (ROBERTS en CASERIO, 1967)

binding	type verbindingen	absorptieband in cm^{-1}
-C-H	alkaan	2850 - 2960
=C-H	alkeen, aromaat	3010 - 3100
$\equiv\text{C-H}$	alkyn	3300
C-C	alkaan	600 - 1500
C=C	alkeen	1620 - 1680
-C $\equiv$ C	alkyn	2100 - 2260
C-O	alkohol, ether, zuur, ester	1000 - 1300
C=O	aldehyde	1720 - 1740
C=O	keton	1705 - 1725
C=O	zuur, ester	1700 - 1750
-O-H	alkohol, fenol	3590 - 3650
-O-H	alkohol, fenol (waterstofbruggen)	3200 - 3400

2.3. Kernspinresonantie of NMR

Kernspinresonantie of NMR (Nuclear Magnetic Resonance) wordt evenals infraroodspektrometrie gebruikt voor de bepaling van organische structuren.

NMR maakt gebruik van de eigenschap dat kernen van atomen met een oneven massa (bv. waterstof) zich als kleine magneetjes kunnen gedragen. Hierbij wordt de hoeveelheid energie gemeten, die nodig is voor het veranderen van de instelling van een magnetische kern in een magnetisch veld. Een sterk vereenvoudigd schema van een NMR spektrometer is weergegeven in fig. 2.

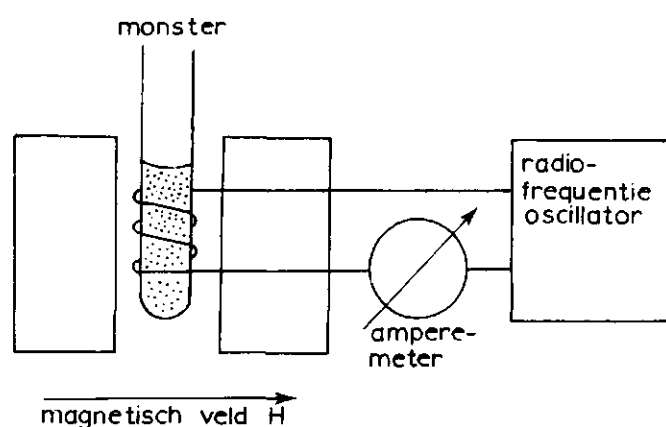


Fig. 2. Vereenvoudigd schema van een NMR spektrometer

Als een stof als ethylalkohol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ (alleen H-atomen worden gemeten) tussen de magneetpolen wordt geplaatst en het magnetisch veld langzaam wordt verhoogd, zal bij bepaalde veldsterkten energie worden geabsorbeerd door de H-atomen en neemt de stroom in de kring toe. Het resultaat is een spektrum zoals weergegeven in fig. 3

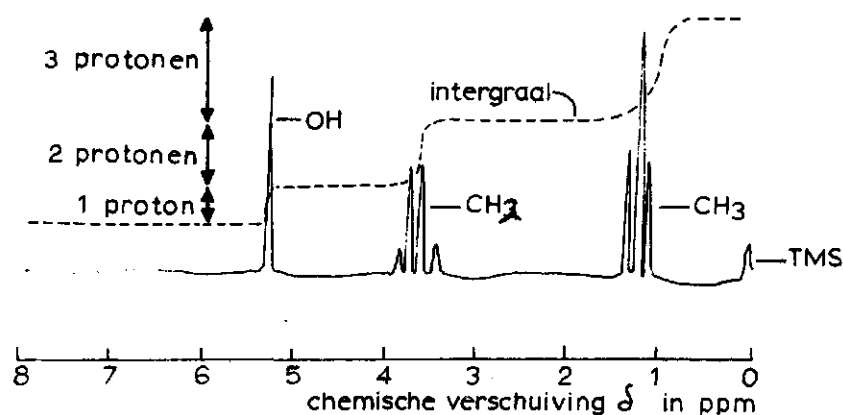


Fig. 3. NMR spektrum van ethylalkohol (TMS=tetra methyl silane)

In het spektrum zijn meerdere groepen pieken te zien, aangezien niet alle protonen bij dezelfde magnetische veldsterkte absorberen. Dit wordt veroorzaakt door een verschil in magnetische omgeving. De valentie-elektronen en de elektronen van de buuratomen zorgen namelijk voor een afscherming van het uitwendig magnetisch veld, waardoor het veld bij het proton (H) kleiner zal zijn dan het uitwendig aangelegde veld (H_0), volgens de formule

$$H = H_0 (1 - \sigma)$$

waarin σ de afschermingsconstante is. De absorptie van energie zal dan, afhankelijk van de grootte van deze afschermingsconstante, op een andere plaats in het spektrum plaatsvinden. Dit verschuiven van pieken wordt de chemische verschuiving genoemd. De chemische verschuiving wordt meestal gemeten t.o.v. tetramethylsilane (TMS), welke stof slechts 1 type waterstof bevat en daardoor maar 1 piek geeft. Omdat de afschermingsconstante σ zeer klein is (10^{-6} tot 10^{-5}), is de maat voor de chemische verschuiving δ gedefinieerd als

$$\delta = 10^6 (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma)$$

waarbij δ wordt uitgedrukt in ppm.

Terugkomende op fig. 3 zijn hier 3 groepen pieken zichtbaar en wel afkomstig van OH, CH₂ en CH₃. De CH₃ groep is opgesplitst in 3 pieken met een intensiteitverhouding van 1:2:1, hetgeen wordt veroorzaakt door de waterstofprotonen van het aanliggende koolstof-atoom (spin-spin koppeling). De spins van de protonen van de aanliggende CH₂ groep kunnen verschillend gericht zijn en het magnetenveld bij de CH₃ groep verschillend beïnvloeden, waardoor een kleine opsplitsing van de absorptiepiek plaats vindt (fig. 4).

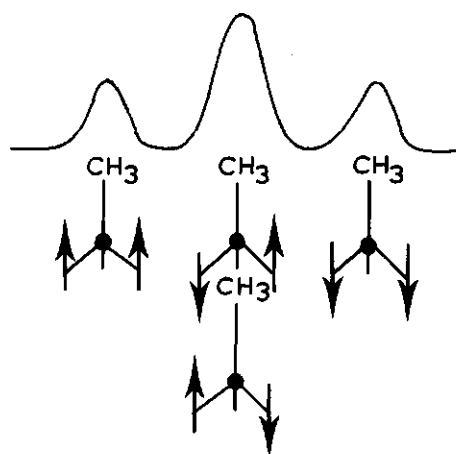


Fig. 4. Tripletopsplitsing van de CH₃ groep ten gevolge van de posities van de magnetische momenten van de protonen in de CH₂ groep (DE GALAN, 1969)

De opsplitsing is afhankelijk van het aantal buurprotonen en is gelijk aan $n+1$, waarbij n het aantal buurprotonen is.

De CH₂ groep is opgesplitst in 4 pieken met een intensiteitverhouding van 1:3:3:1, hetgeen veroorzaakt is door de CH₃ protonen.

Eigenlijk zou ook het proton van de OH groep een rol moeten spelen bij de spin-spin koppeling, maar dit proton vormt waterstofbruggen en wisselt zo snel van plaats dat het lijkt dat het maar één gemiddeld magnetenveld veroorzaakt en ook wordt beïnvloed door één gemiddeld magnetenveld.

Het oppervlak van de pieken is evenredig met het aantal betrokken protonen.

In tabel 2 zijn enkele voorbeelden gegeven van de chemische verschuiving δ voor verschillende protongroepen.

Tabel 2. Chemische verschuiving van protongroepen (ROBERTS en CASERIO, 1967)

protongroep	chemische verschuiving in ppm	protongroep	chemische verschuiving in ppm
$R-CH_3$	0,9	$O=C-CH_3$	2,3
$R-CH_2-R$	1,3	R	
R_3-CH	2,0	$R-CH_2Cl$	3,7
$R_2C=CH_2$	5,0		
$R_2C=CH$	5,3	$(R-O)_2CH_2$	5,3
R		$R-O-CH_3$	3,8
Ar-H	7,3	$R-C-H$	9,7
$R-C\equiv C-H$	2,5	O	
$R_2C=C-CH_3$	1,8	R-OH	5
R		Ar-OH	7
Ar- CH_3	2,3	R-C-OH	11
		O	
		TMS(referen- tie)	0,0

3. RESULTATEN EN CONCLUSIES

3.1. De meest voorkomende componenten in het perkolatiewater

Het perkolatiewater van de vuilstortplaats in Ambt-Delden wordt al gedurende enkele jaren regelmatig geanalyseerd. Enkele resultaten zijn weergegeven in tabel 3. Tevens worden de analyses vergeleken met de analyse van het bij dit onderzoek gebruikte water.

Tabel 3. Analyses verricht in het perkolatiewater van Ambt-Delden

component	SVA 1974	BEKER 1977	BORST 1977	LAARMAN 1977	hier gebruikte water
pH	5,7	5,9	5,8	5,7	5,7
geleidbaarheid	32400uS	42600uS	41200uS	28400 uS	35400uS
Cl ⁻	3950 mg/l	7122 mg/l	9330 mg/l	4410 mg/l	7713 mg/l
SO ₄ ²⁻	1740		1400		1450
HCO ₃ ⁻	14430				866
totaal PO ₄	25,5				30
ortho PO ₄	6,8				11
NO ₃ ⁻ -N	-				-
NH ₄ ⁻ -N	1410		1830	1790	1660
organisch N	390				420
Na	2990	4335	5710	2820	4660
K	1800	2190	2050	1880	2120
Ca	2625	3677	2190	2600	2900
Mg	450	729		380	447
Fe	1590	2080	1075	1610	1120
Mn					53
Cd	0,25				0,01
Cu	0,30	0,20			0,65
Cr	0,12	0,66			0,14
Ni	1,05	1,38		1,24	1,04
Pb	0,30	0,15			0,17
Zn	30	53	54	52	54,2
COD	63900 mgO ₂ /l	68330 mgO ₂ /l	64800 mgO ₂ /l	55320 mgO ₂ /l	65680 mgO ₂ /l
TOC			18700 mg/l	17200 mg/l	19800 mg/l
azijnzuur		10200 mg/l	11200	9750	11000
propionzuur		4230	3710	3000	3760
iso-boterzuur		680	450	480	520
boterzuur		9160	9890	9020	9890
2-methylboterzuur		260	350	580	350
iso valeriaan-zuur		310	330	260	320
valeriaanzuur		2260	2550	2017	2510
iso-capronzuur			40		70
capronzuur		5000	5800	4230	5770
% COD veroorzaakt door de C ₂ t/m C ₆ -zuren		76%	86%	86%	85%

Het verschil in bicarbonaat gehalte tussen de eerste en de laatste kolom uit tabel 3 wordt waarschijnlijk veroorzaakt door verschil in analyse-methode. Bij het gebruik te water is het HCO_3^- gehalte bepaald, door met de carbon analyser van Beckman het totaal anorganisch koolstofgehalte te meten. Bij het eerdere onderzoek (kolom 1) is het gehalte bepaald m.b.v. NEN 1056 IV.6 waarbij een deel van de organische zuren wordt meebepaald.

De COD en TOC zijn een maat voor de organische verontreiniging van het perkolatiewater. Zoals uit tabel 3 blijkt wordt 75 à 85% van de COD veroorzaakt door de zuren azijnzuur t/m capronzuur. Met de hier gebruikte techniek is het niet mogelijk de hogere vetzuren (hoger dan C_6) te bepalen. VAN ENGERS (1976) heeft in het perkolatiewater van Delden wel de hogere vetzuren bepaald. Het oenantzuur (C_7) bleek in een zodanige concentratie aanwezig te zijn (5200 ppm) dat het 19,7% van de COD uitmaakt. Andere hogere zuren bleken in concentraties van 10 à 20 ppm aanwezig te zijn. ROBERTSON e.a. (1974) hebben naast de al vermelde zuren nog enkele isomere C_8 -zuren en cyclohexaan carbonzuur aangetoond in perkolatiewater van een vuilstort in Oklahoma (USA). Rekening houdend met een fout van ca. 5% in de analyse wordt dus 95 à 100% van de COD veroorzaakt door de zuren azijnzuur t/m oenantzuur.

Indien perkolatiewater op pH 13 wordt gebracht en vervolgens stoomdestillatie wordt toegepast blijkt het destillaat 4,4% van de COD te vertegenwoordigen. Het destillaat rook naar amines en aangezien slechts een spoor van zuren kon worden aangetoond, is het waarschijnlijk dat deze 4,4% afkomstig is van vluchtige amines zoals methylamine, ethylamine, propylamine enz.

Perkolatiewater bevat een grote hoeveelheid ijzer. Dit ijzer is als tweewaardig ion aanwezig. Bij de COD bepaling wordt het geoxydeerd tot ijzer (III). Bij het gebruikte perkolatiewater komt dit overeen met een bijdrage in de COD van 0,2%

3.2. Sporen van organische verbindingen

3.2.1. Hoog moleculaire stoffen

De rest van de COD (< 0,5%) zou kunnen bestaan uit hoog-molecu-

laire stoffen. CHIAN en DE WALLE (1977) hebben hier m.b.v. membraanfiltratie onderzoek naar gedaan en zij vonden dat 27,2% van de TOC van perkolatiewater (COD 49300 mgO₂/l) uit een lysimeter in Illinois (USA) een molecuulgewicht had van meer dan 500, 21.8% meer dan 10.000 en 11,1 meer dan 100.000. Met een Sephadex kolom kregen ze achter andere gegevens, en wel dat 6% van de TOC een molecuulgewicht had groter dan 30.000 à 50.000 en de rest kleiner dan 1000 à 3000.

Door BEKER (niet gepubliceerde gegevens) zijn ook enkele experimenten gedaan met membraanfilters. Hij heeft perkolatiewater onder druk over membraanfilters geleid. Moleculen met een molecuulgewicht kleiner dan de "cut off" gaan door het filter heen (filtraat). De moleculen met een groter molecuulgewicht blijven achter in het concentraat. Het verschil in COD tussen het filtraat en het concentraat wordt dan veroorzaakt door de hoog moleculaire stoffen. Als dit wordt vergeleken met het verschil veroorzaakt door de zuren azijnzuur t/m valeriaanzuur, dan blijkt het verschil voor een groot deel veroorzaakt te zijn door de zuren (tabel 4).

Tabel 4. Reductie COD door membraanfilters van perkolatiewater uit Ambt-Delden

filter Ø mol. gewicht cut off	0,8 µ		≈ 143 Å 30.000		≈ 53 Å 10.000		≈ 15 Å 1000		≈ 10 Å 500	
	concentraat	filtraat	conc.	filtr.	conc.	filtr.	conc.	filtr.	conc.	filtr.
COD	66700	70400	66700	60300	52800	55400	54900	42700	43200	35800
COD zuren	41000	40600	41600	43400	38600	43500	38100	33200	33600	28800

Blijkbaar worden de resultaten beïnvloed door adsorptie van de zuren in de apparatuur en de filters. Membraanfilters zijn daarom minder geschikt voor het onderzoek naar stoffen met een hoger molecuulgewicht in perkolatiewater. Een sephadexkolom is misschien beter bruikbaar, indien rekening wordt gehouden met eventuele adsorptie van de zuren. De resultaten van CHIAN en DE WALLE zijn echter niet toepasbaar op het perkolatiewater van Ambt Delden aangezien al bijna 100% van de COD wordt veroorzaakt door de zuren en vluchtige amines.

de stoffen voor 100% extraheerbaar zijn. Als er rekening wordt gehouden met het extractie-rendement, dan zullen vooral voor de oxy's hogere gehalten worden gevonden. De gevonden hoeveelheden komen overeen met een COD van 20 à 30 mg O_2 /l.

De fracties 4 en 5 zijn niet kwantitatief onderzocht, aangezien het extractierendement van deze stoffen laag is. Kwalitatief waren er wel een aantal pieken zichtbaar op het chromatogram (fig. 5 en 6). Opvallend is de grote overeenkomst tussen beide chromatogrammen, hetgeen verklaard kan worden door de aanwezigheid van aminezuren, die zowel met loog als met zuur extraheerbaar zijn.

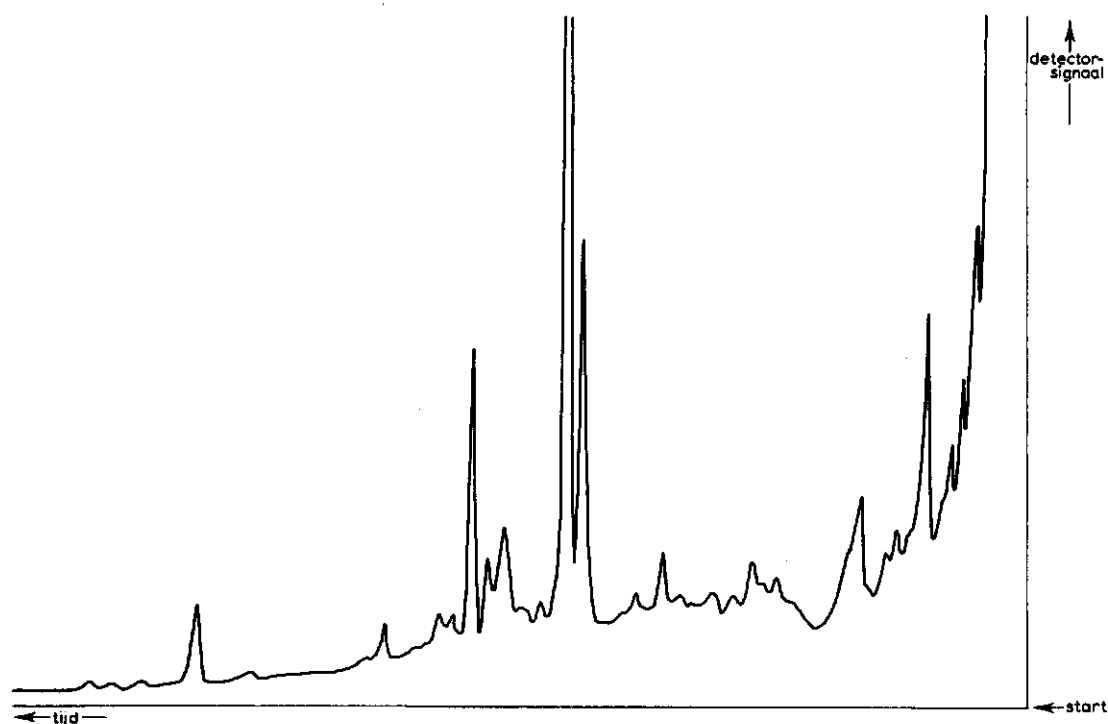


Fig. 5. Gaschromatogram basen (extract 4). Omstandigheden, zie bijlage

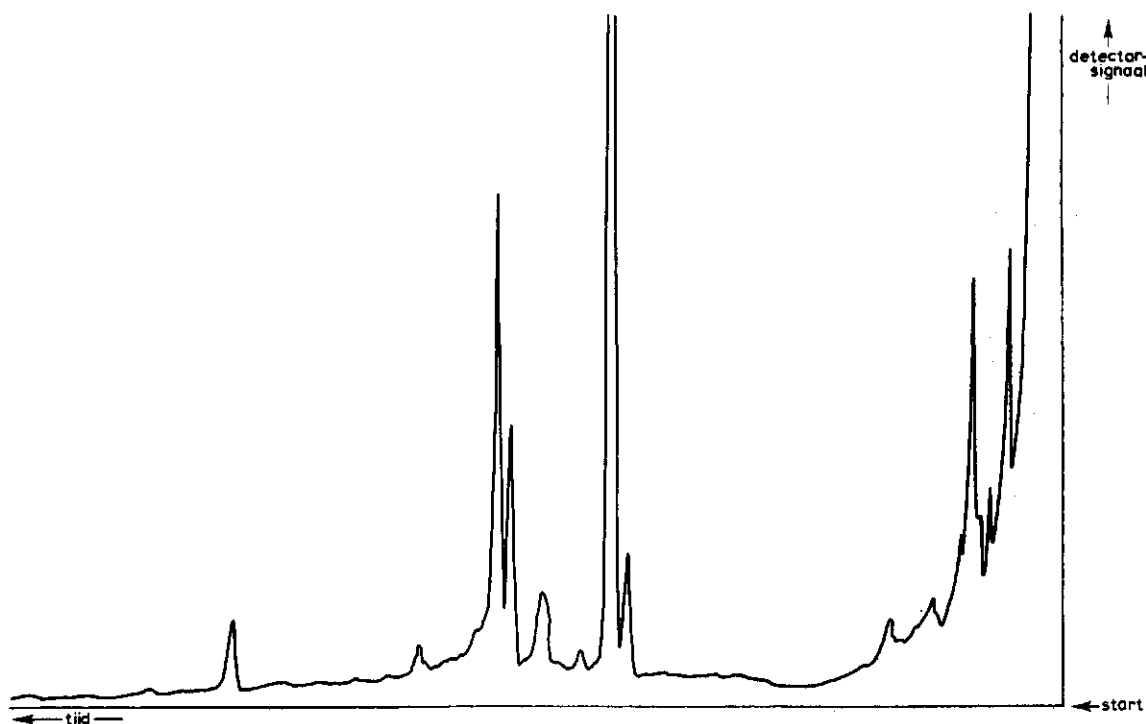


Fig. 6. Gaschromatogram zuren (extract 5). Omstandigheden, zie bijlage

Ten aanzien van extract 1 gaf het gaschromatografisch en het infrarood onderzoek (fig. 8) geen informatie doordat het chromatogram en het infrarood spectrum werden overheerst door de zuren. Het NMR spectrum (fig. 9) gaf naast pieken afkomstig van hexaan en van de zuren een piek bij 7,2 ppm hetgeen duidt op aromaten en pieken bij 3,5 en 4 ppm.

Nadat de in water oplosbare stoffen, de zuren en de basen waren verwijderd (extract 6) werd een veel duidelijker beeld verkregen. Het gaschromatogram in fig. 7 duidt op een groot aantal verschillende stoffen.

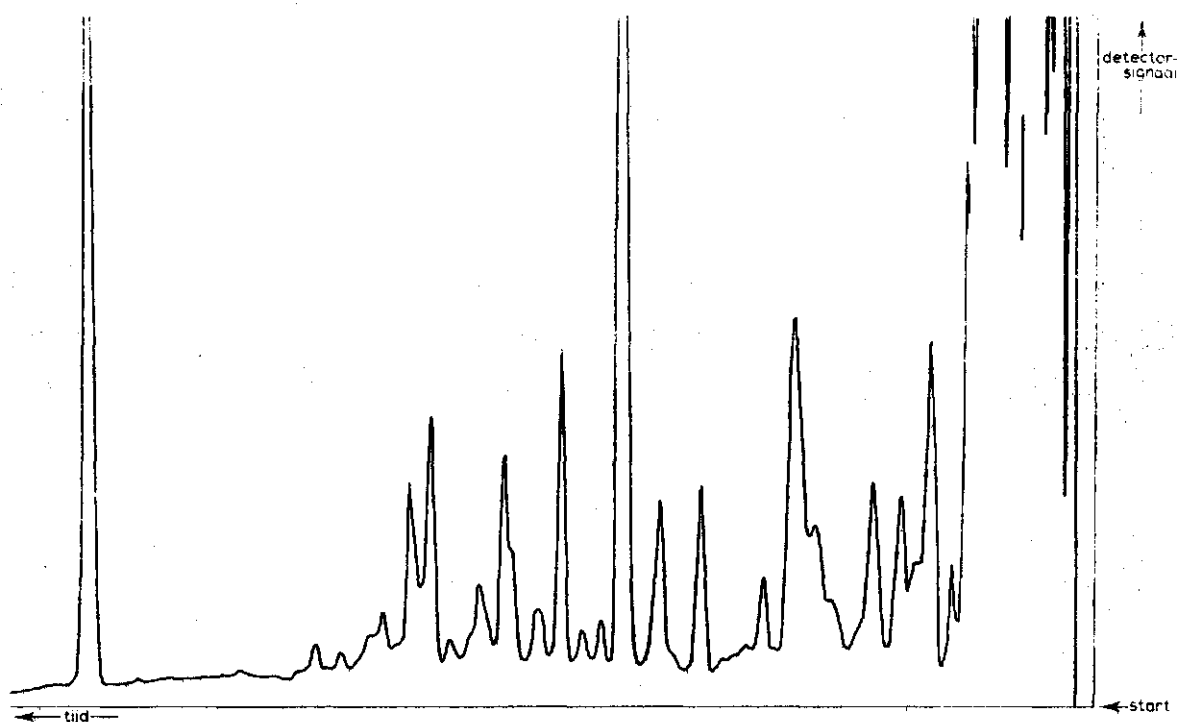


Fig. 7. Gaschromatogram extract 6. Omstandigheden, zie bijlage

In het NMR spectrum (fig. 9) is bij dit extract weer een piek zichtbaar bij 7,2 ppm, welke afkomstig is van aromaten. Als de grootte van de piek t.o.v. de pieken bij 3,5 ppm wordt vergeleken met de grootte in het spectrum van extract 1, is duidelijk, dat met de verwijdering van zuren en basen ook aromaten zijn verwijderd. Dit kan duiden op de aanwezigheid van aromatische zuren, of nog waarschijnlijker op aromatische basen. De pieken bij 4,0 ppm duiden op de aanwezigheid van esters of ethers, die bij 3,5 ppm op gehalogeneerde verbindingen, de piek bij 2,3 ppm op $\text{Ar} - \text{CH}_3$ (Ar-aromaat). Bij 1,8 tot 2,2 ppm zijn pieken zichtbaar van protonen in de buurt van een dubbele binding $\text{C}=\text{C}$. De afwezigheid van pieken in de buurt van

H

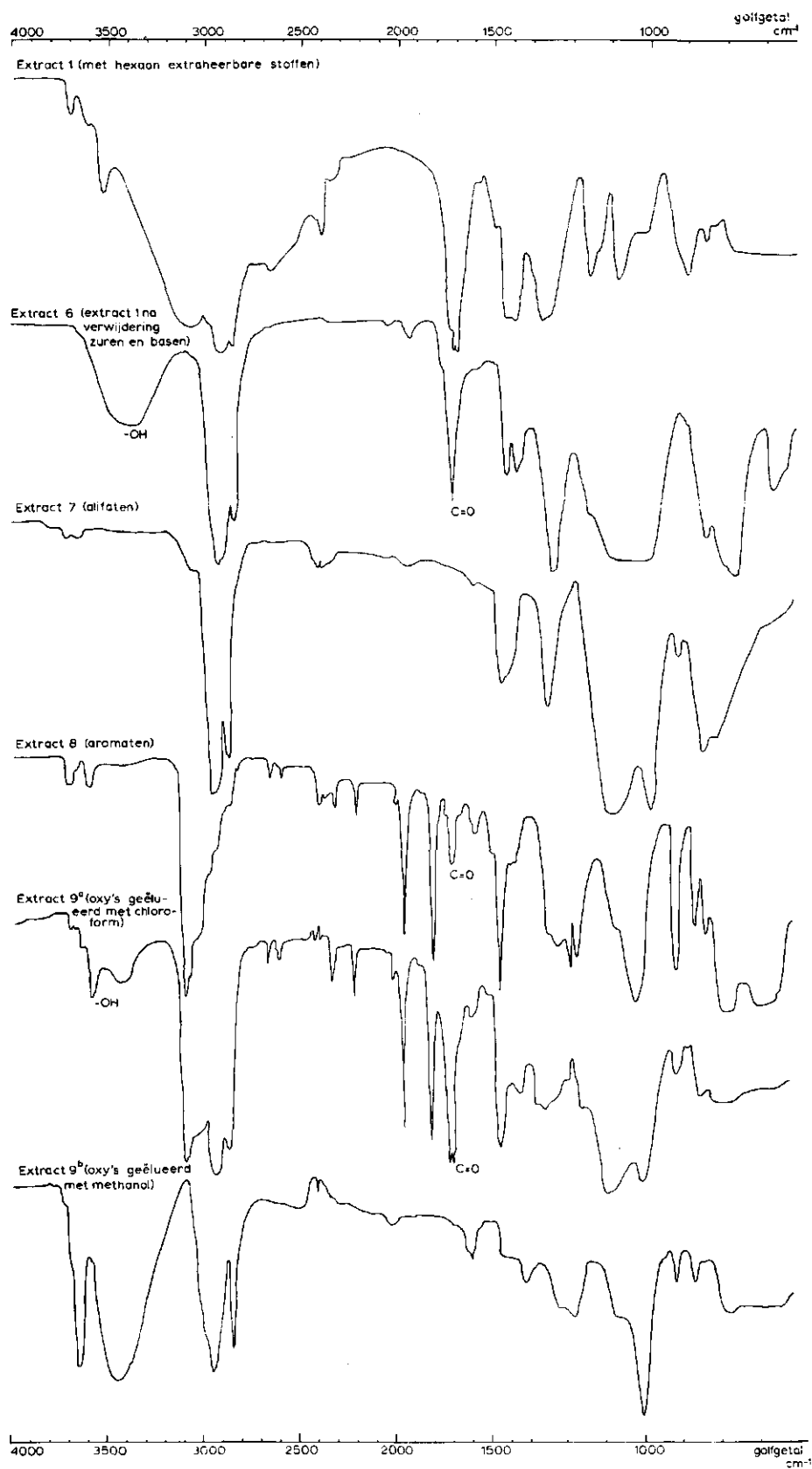


Fig. 8. Infrarood spektra's van de verschillende extracten

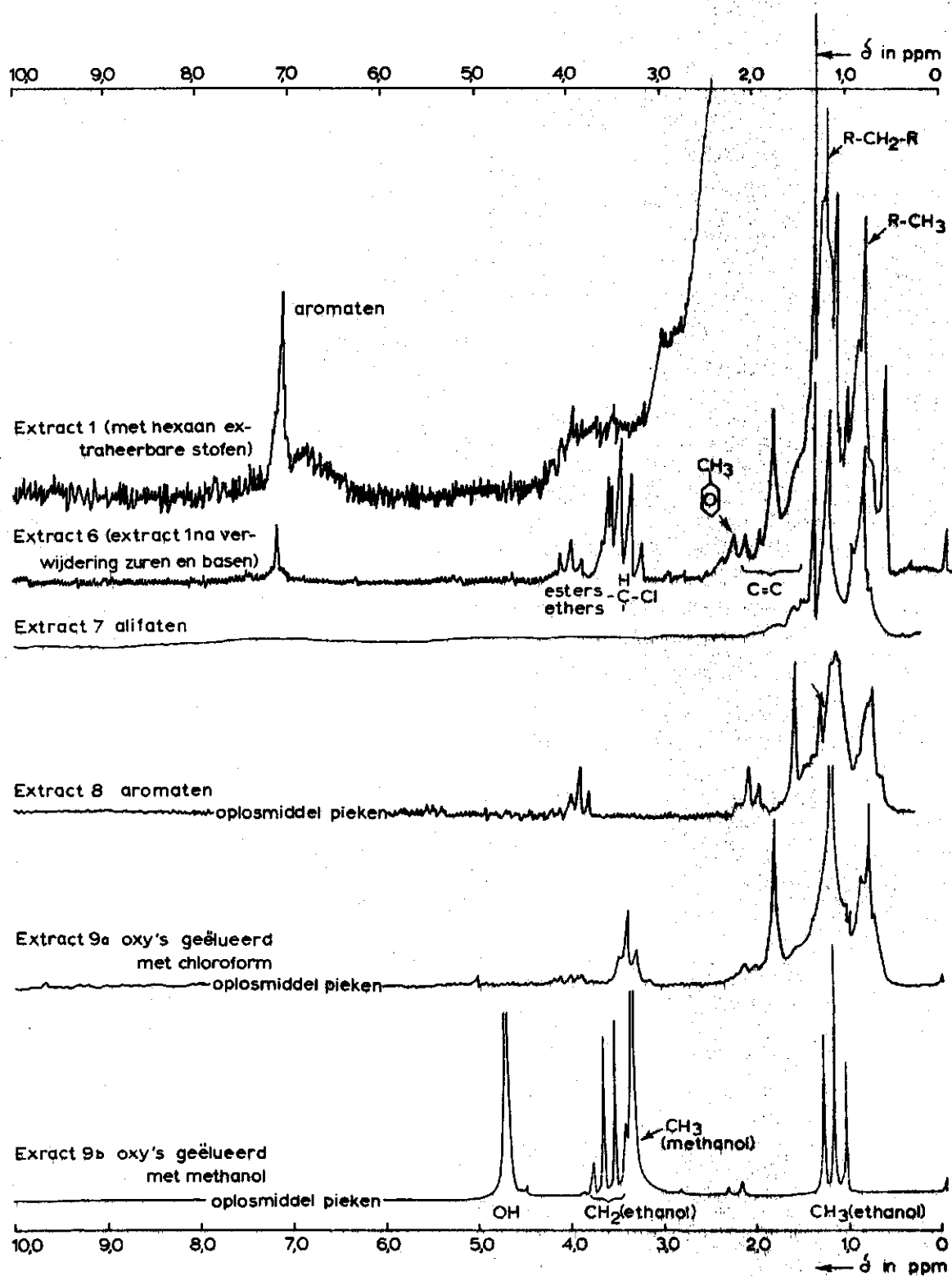


Fig. 9. NMR spektra's van de verschillende extracten

5 ppm duidt er op dat alle C=C groepen volledig zijn gesubstitueerd. De pieken bij 0,7 tot 1,6 ppm zijn veroorzaakt door R - CH₃ en R - CH₂ - R groepen, welke weer grotendeels afkomstig zijn van het oplosmiddel hexaan (de ether is helemaal afgedampt).

Uit het infrarood spectrum (fig. 8) blijkt dat er bovendien -OH groepen (piek bij 3400 cm⁻¹) en C=O groepen (1700 cm⁻¹) aanwezig zijn. De C=O groep kan afkomstig zijn van de esters.

3.2.3. De alifaten

Extract 6 is opgesplitst in 4 fracties: de alifaten, aromaten en twee fracties oxy's.

In het gaschromatogram van de alifatische fractie (extract 7) is duidelijk een oliepatroon zichtbaar (fig. 10). De verbindingen waren daarom ook gemakkelijk met behulp van een standaard te benoemen. De grote pieken zijn afkomstig van lange alifatische ketens met het in de figuur aangegeven aantal koolstofatomen (C_n). De tussenliggende pieken zijn afkomstig van isomeren. De "berg" in de buurt van C18 wordt veroorzaakt door zware stookolie en de "berg" bij C26 door smeerolie. Opvallend is de grote piek bij C24.

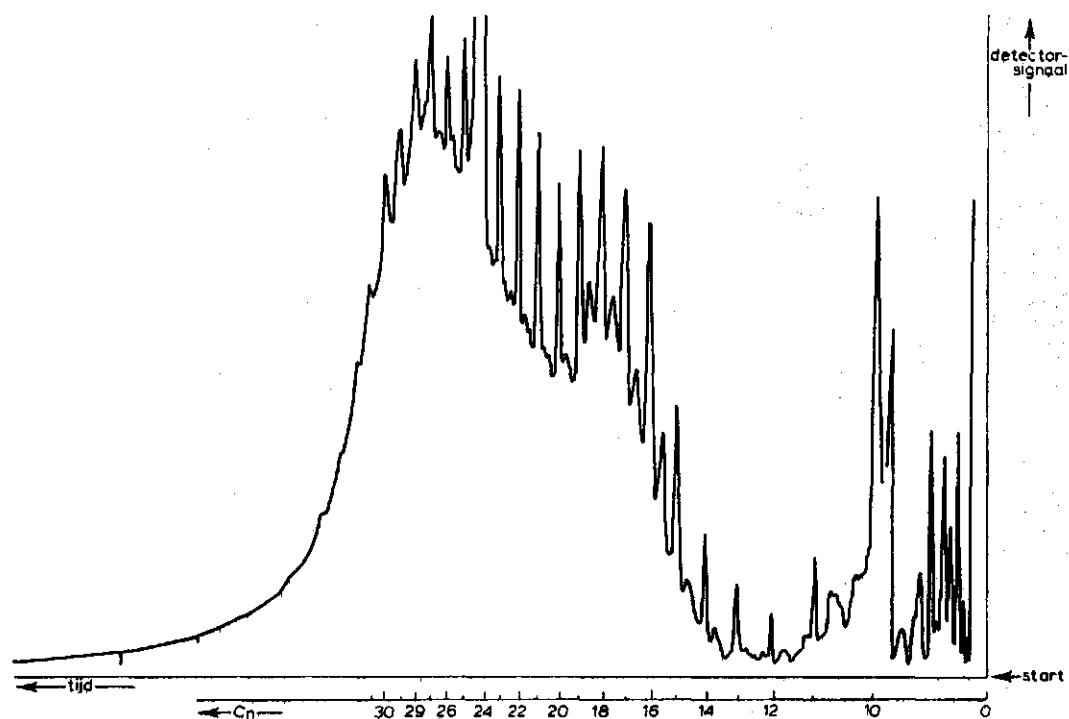


Fig. 10. Gaschromatogram extract 7 (alifaten). Omstandigheden, zie bijlage

In het NMR en het infrarood spectrum (fig. 8 en 9) zijn alleen alifatische verbindingen zichtbaar met uitzondering van een NMR piek bij 1,4 ppm die afkomstig kan zijn van cyclohexaan of een $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C}$ groep.

3.2.4. De aromaten

Extract 8 (aromaten) geeft op de gaschromatograaf ook een groot aantal pieken (fig. 11). De grootste pieken waren al zichtbaar op het chromatogram van extract 6 (fig. 8).

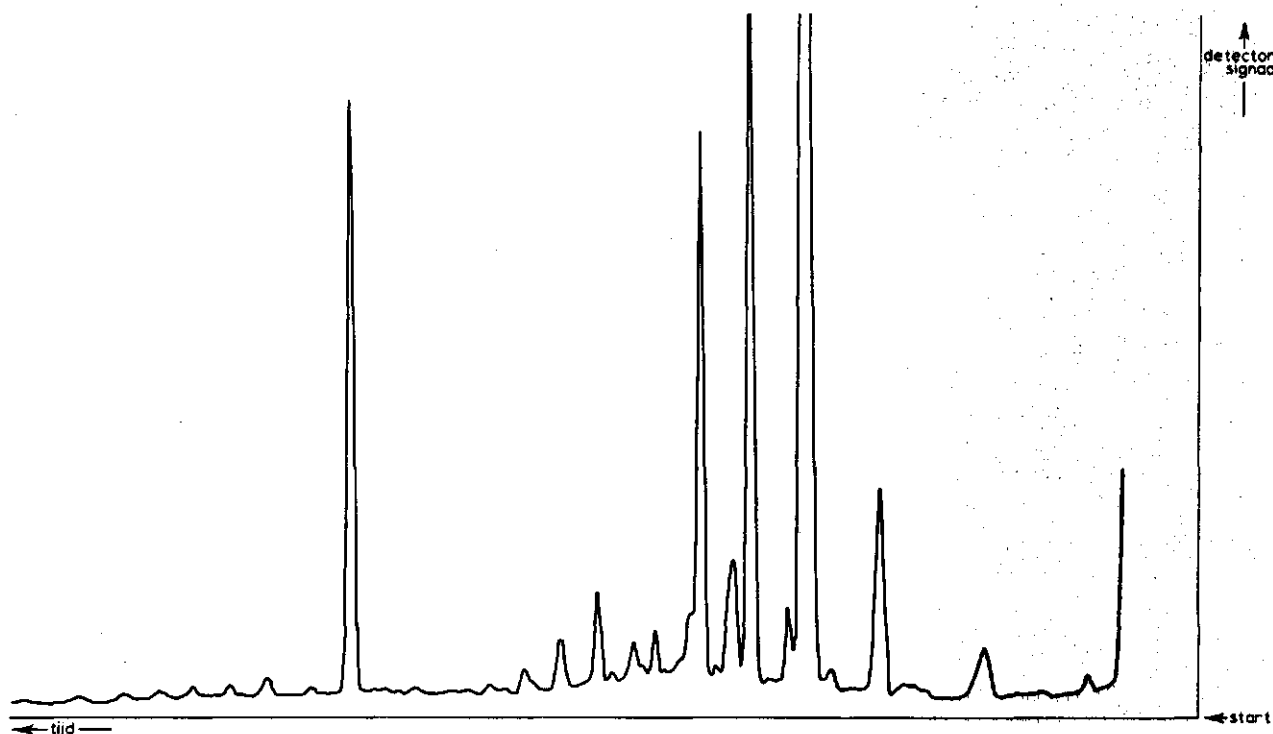


Fig. 11. Chromatogram extract 8 (aromaten). Omstandigheden, zie bijlage

Het NMR spectrum (fig. 9) wordt van 5,5 tot 9 ppm overheerst door benzeen, wat als oplosmiddel aanwezig is. Deze pieken zijn niet weergegeven. De grote hoeveelheid benzeen heeft ook geleid tot een verschuiving van de pieken door een kleiner worden van de chemische verschuiving (oplosmiddel effect). Bij 4,0 ppm zijn weer pieken zichtbaar van esters of ethers. Gezien de kleine piek in het IR spectrum (fig. 8) bij 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) zal de NMR piek bij 4,0 ppm grotendeels worden veroorzaakt door ethers. De $\text{Ar}-\text{CH}_3$ piek is nu verschoven naar 2,2 ppm. Verder zijn er pieken van $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ (2,1 ppm) en $\text{H}_3-\text{C}=\text{C}-$ (1,6 ppm). De pieken tussen 0,9 en 1,5 ppm worden veroorzaakt door alifatische protonen, welke voor een deel afkomstig zijn van hexaan, waarmee als eerste is geëluëerd.

Het infrarood spectrum geeft naast de al vermelde C=O piek geen aanvullende informatie, aangezien het wordt overheerst door het oplosmiddel benzeen.

Aangezien in het perkolatiewater alifatische olieverbindingen zijn aangetoond, is het aannemelijk dat de aromaten in extract 8 voor een gedeelte afkomstig zijn van olieprodukten. De aromatische stoffen zijn beter oplosbaar in water dan de alifatische. Het zijn stoffen als 1. methyl - 2. ethylbenzeen; 1, 2, 3, 4 tetramethylbenzeen; indaan en naftaleen. Al deze verbindingen zijn afbreekbaar (COOW, 1977).

3.2.5. De oxy's

Extract 9 (oxy's) is geëluëerd met een mengsel van chloroform en methanol. Methanol heeft echter het bezwaar dat het bij NMR en infrarood veel storende pieken geeft. Om dit te voorkomen is er eerst alleen met chloroform geëluëerd (extract 9a) en dan met chloroform-methanol (extract 9b).

Extract 9a bleek de meeste oxy's te bevatten. Het chromatogram (fig. 17) lijkt erg veel op het chromatogram van extract 1 (fig. 7), hetgeen aantoont dat de meeste geëxtraheerde stoffen oxy's zijn. Er ontbreken slechts een paar grote pieken, die kunnen worden toegeschreven aan extract 8 (aromaten).

De reuk van het extract was esterachtig en leek op de geur van oude olie, hetgeen kan duiden op de aanwezigheid van afbraakprodukten van olie.

In het infrarood spectrum (fig. 8) is als oplosmiddel benzeen zichtbaar. Dit wordt veroorzaakt, doordat als met elueren wordt gestart er eerst nog benzeen uit de kolom komt.

De benzeenpieken in het NMR spectrum zijn niet vermeld (fig. 9).

Het NMR spectrum geeft nog steeds pieken bij 4,0 ppm. Deze pieken zullen vermoedelijk afkomstig zijn van esters gezien het polaire karakter van het chloroform extract en de C=O piek in het infrarood spectrum. De esters kunnen ftaalesters zoals di-n-butylftalaat en dioctylftalaat zijn, daar deze door ROBERTSON e.a. (1974) zijn aangetoond in het door hen onderzochte perkolatiewater. Ze worden gebruikt bij de bereiding van plastics. Bij 3,5 ppm zijn pieken

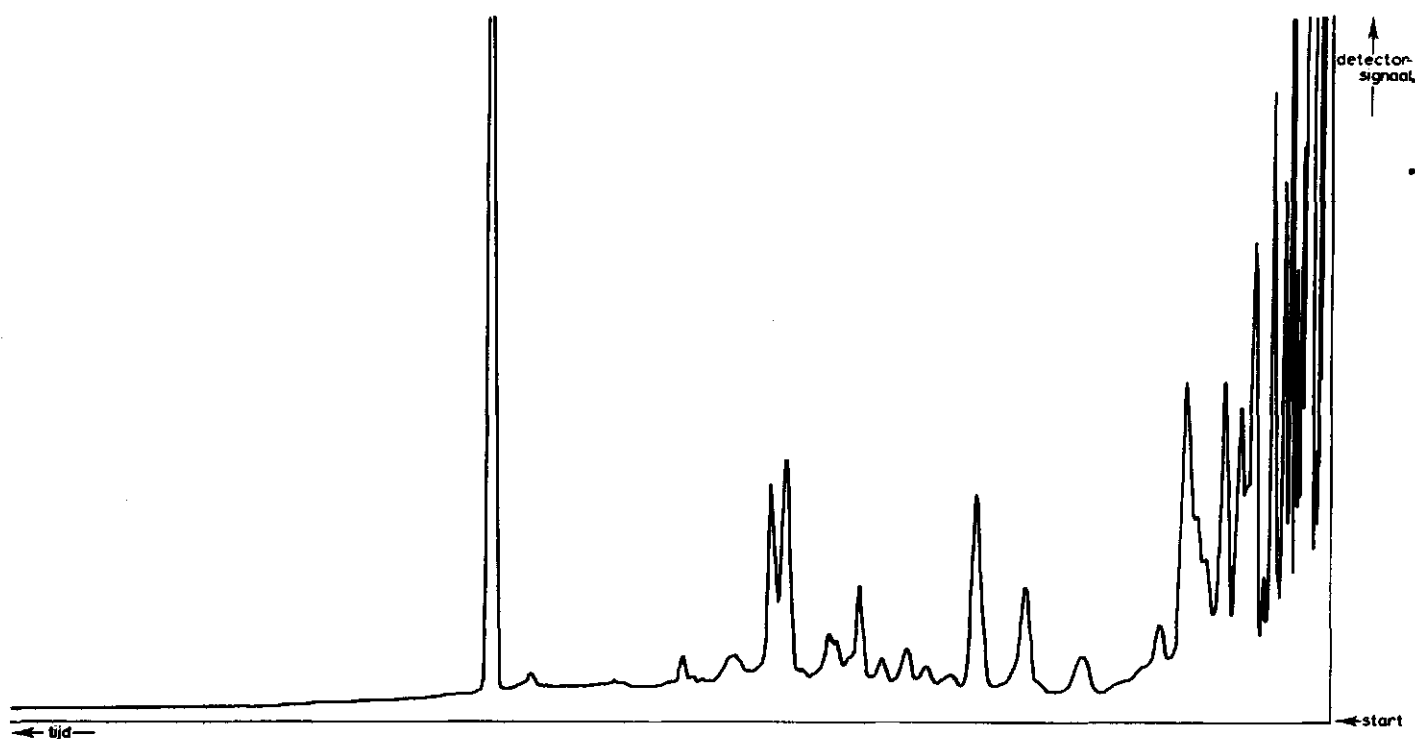


Fig. 12. Gaschromatogram extract 9a (oxy's geëluëerd met chloroform.
Omstandigheden, zie bijlage

aanwezig van gehalogeneerde verbindingen. De pieken in de buurt van 2 ppm kunnen wijzen op dubbele bindingen en die bij 0,9 en 1,5 ppm op $-\text{CH}_2-$ en $-\text{CH}_3$ groepen.

In het infrarood spektrum zijn ook nog OH groepen zichtbaar ($3400-3600\text{ cm}^{-1}$).

De laatste fractie was het methanol extract. Dit extract bevatte ook een groot aantal stoffen, meestal in erg lage concentraties (fig. 13). Het infrarood spektrum werd daarom volledig beheerst door methanol. In het NMR spektrum (fig. 9) waren naast de methanol pieken ook een kwartet bij 3,7 ppm en een triplet bij 1,2 ppm zichtbaar, hetgeen kan wijzen op de aanwezigheid van ethanol.

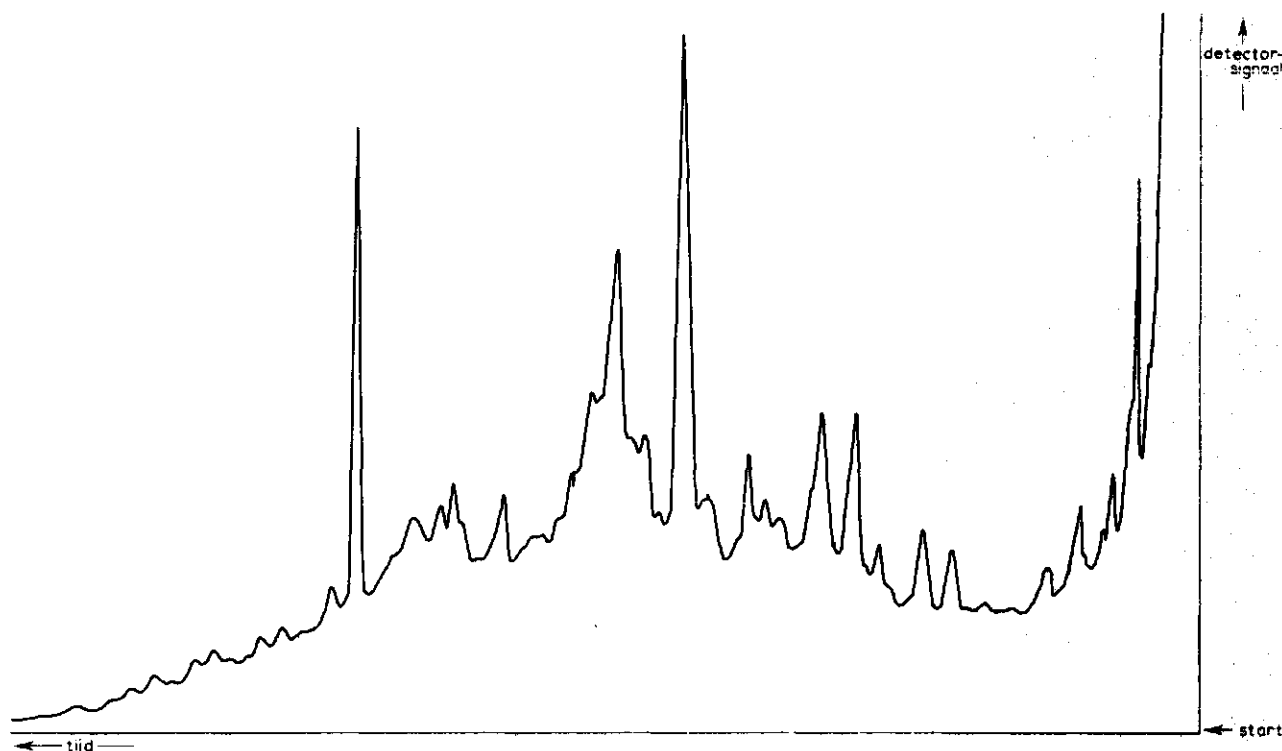


Fig. 13. Gaschromatogram extract 9b (oxy's geëluëerd met methanol).
Omstandigheden, zie bijlage

3.2.6. Fosforverbindingen

De verschillende extracten zijn ook geanalyseerd op een gaschromatograaf met een detektor specifiek voor fosforverbindingen (geanalyseerd bij het Laboratorium voor Insekticiden Onderzoek). Met zo'n detektor worden alleen fosforverbindingen aangetoond. Er bleek dat in extract 4 (basen) en 9a (oxy's) een aantal fosforhoudende verbindingen aanwezig waren (fig. 14a en 14b).

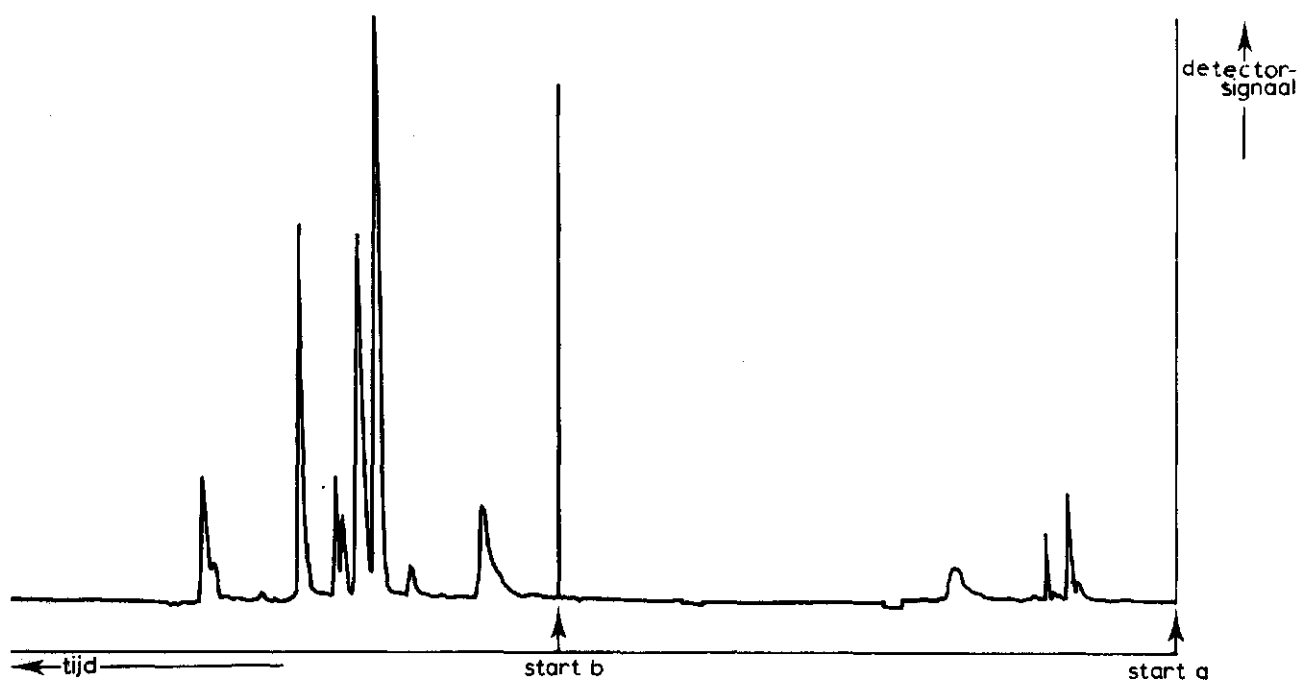


Fig. 14. Gaschromatogram fosforverbindingen a. extract 4 basen
b. extract 9a oxy's

4. SAMENVATTING

Het perkolatiewater van de vuilstortplaats Ambt-Delden is onderzocht op organische verontreinigingen. Een maat hiervoor is de COD, die ca. 65.000 mg O_2/l bedraagt. De TOC is ca. 19.000 mg C/l.

Ongeveer 95% van de COD wordt veroorzaakt door de zuren: azijnzuur, propionzuur, isoboterzuur, boterzuur, 2 methylboterzuur, iso-valeriaanzuur, valeriaanzuur, capronzuur en oenantzuur. Het hoge gehalte aan zuren verklaart tevens de hoge COD/TOC verhouding van ca. 3,3.

Vluchtige amines bepalen ca. 4,4% van de COD en het als tweewaardig aanwezige ijzer ca. 0,2 %.

Een restgroep (0,5%) zou kunnen bestaan uit hoog moleculaire stoffen. Onderzoek hiernaar met behulp van membraanfilters geeft weinig resultaat door adsorptie van de zuren.

De met hexaan extraheerbare verbindingen zijn in een extractie-apparaat met hexaan geëxtraheerd. Het hexaanextract kan in verschil-

fracties worden gescheiden. Als eerste zijn de zuren en basen gas-chromatografisch onderzocht. De chromatogrammen bleken veel overeenkomst te hebben, hetgeen kan duiden op stoffen met zowel basische- als zure eigenschappen. Dit zouden aminozuren kunnen zijn. In de basische fractie zijn ook fosforverbindingen aangetoond.

Na verwijdering van de zuren en basen is het dan neutrale extract over een silicagelkolom gescheiden in 3 fracties en wel in alifaten (olie), aromaten en meer polaire verbindingen (oxy's).

Deze 3 fracties zijn eveneens gaschromatografisch en verder met behulp van infrarood- en NMR spektrometrie onderzocht.

De alifatische fractie bleek te bestaan uit zware stookolie en smeerolie.

In de aromatische fractie kon geen van de componenten worden benoemd. Wel is het waarschijnlijk dat er ethers, esters, Ar-CH_3 groepen (Ar =aromaat), $-\text{C-CH}_2-\text{C}=\text{C}$ -groepen, $\text{H}_3-\text{C}=\text{C}$ -groepen en alifatische groepen in voorkomen. Gezien de aanwezigheid van alifatische olieverbindingen zal een deel van de aromatische fractie bestaan uit aromaten afkomstig van olieprodukten.

De oxy-fractie was de grootste fractie. Het NMR- en infrarood spektrum duiden op de aanwezigheid van esters, gehalogeneerde verbindingen, dubbele bindingen, OH , $-\text{CH}_2-$ en $-\text{CH}_3$ groepen en ethanol. Afgaande op de reuk van deze fractie zal hij voor een deel bestaan uit geoxydeerde olieverbindingen. In de oxyfractie zijn evenals in de basische fractie fosforverbindingen aangetoond.

Kwantitatief bleek het perkolatiewater 0,64 mg alifaten, 1,21 mg aromaten en 12,5 mg oxy's per liter te bevatten. Dit komt overeen met een COD van 20 à 30 mgO_2/l (0,04% totale COD).

5. LITERATUUR

BEKER, D., 1977. Mobiliteit van zware metalen in de grond onder een vuilstort. ICW-nota 959.

BORST, R.J., 1977. Nog niet gepubliceerde gegevens.

CHIAN, S.K. en F.B. DE WALLE, 1977. Characterization of Soluble Organic Matter In Leachate. Environ. Sci. Technol. 10 158-163.

- COOW, 1977. The analysis of oil-contaminated groundwater. Interim-rapport no. 3, Secr.: VEWIN, Rijswijk.
- VAN ENGER, Mej. Ir. L.E., 1976. Mineralisatie van organische stof onder een vuilstortplaats. SVA/1849 Amersfoort.
- DE GALAN, Dr. L., 1969. Analytische Spectrometrie. Heron Bibliotheek Agon-Elsevier, Amsterdam/Brussel.
- HARMSSEN, J., 1977. Gaschromatografische Analyse van Vluchtige Vrije Vetzuren in Watermonsters. ICW-nota 959.
- LAARMAN, mej. E., 1977. Nog niet gepubliceerde gegevens.
- MEIJERS, A.P., R.CHR. VAN DER LEER, 1976. The Occurrence of Organic Micropollutants in the River Rhine and the River Maas in 1974. Water Research 10, 597-604.
- ROBERTS, CASERIO, 1967. Modern Organic Chemistry. W.A. Benjamin. Inc.
- ROBERTSON, J.M., C.R. TOUSSAINT, M.A. JORQUE, 1974. Organic Compounds Entering Ground Water from a Landfill. Environmental Protection Technology Series EPA 660/2-74-077, September 1974.
- SKOOG, D.A., D.M. WEST, 1971. Principles of Instrumental Analysis. Holt, Rinehart and Winston Inc. New York.
- SVA, 1974. Grondwaterverontreiniging bij de vuilstort Ambt-Delden. Rapport V, SVA/938, Amersfoort.

1. De extractie in het extractie-apparaat

- Ga uit van maximaal 3 liter perkolatiewater (meer perkolatiewater geeft te veel emulsievorming).
- Plaats de monsterfles zodanig op de magneetroerder dat het roerder-tje precies midden in de fles draait.
- Doe het perkolatiewater in de fles en verdun tot 22 liter met gede-mineraliseerd water.
- Plaats de inleidbuis op de monsterfles (de bovenkant van de slijpstukken mogen worden ingesmeerd met zo weinig mogelijk siliconenvet).
- Plaats dan de koeler, de destillatieopzet met thermometer en de destillatiekolom.
- Zet de destillatiekolf met 2 liter gedestilleerde hexaan en kooksteen-tjes in de verwarmingsmantel.
- Maak de kolf vast aan de destillatiekolom door het omhoog draaien van de lab-lift.
- Doe een prop glaswol in de overloop voor de hexaan.
- Bevestig de terugvloeibuis met waterslot.
- Zet de koeler aan.
- Regel de roersnelheid door de hoeveelheid water door de roerder in te stellen (slangenklem in afvoer koeler).
- Sluit telfonkraan XV en open de kranen VIII.
- Start de destillatie. Regeling aan verwarmingsmantel op 3 en energie-regelaar op 9.
- Open kraan XV zodra de hexaan uit de overloop begint te stromen.
- Sluit de kranen VIII gedeeltelijk (niet helemaal om eventuele over-drukken in de apparatuur te voorkomen).
- Tijdens de extractie kan er een emulsie worden gevormd.
Verbreek de emulsie door de roerder met een magneet langs de fles-wand omhoog te brengen en door de emulsie te bewegen.
- Stop de extractie, nadat in totaal 16 uur is geëxtraheerd (2 werk-dagen, niet 's nachts) en demonteer het apparaat.
- Breng de bovenstaande hexaanlaag in de monsterfles over in de des-tillatiekolf door voorzichtig toevoegen van gedestilleerd water.

2. De verwerking van het extract

- Damp het extract in het extractie-apparaat langzaam in tot ca. 250 ml.
- Breng het samen met een kooksteentje over in een Kuderna Danisch apparaat (fig. 15) en damp voorzichtig in op een waterbad tot ca. 5 ml.
- Neem het extract op in 50 ml ether.
- Extraheer achtereenvolgens met 3 porties van 25 ml
 - a. water wateroplosbare stoffen
 - b. 5% HCl basen in waterfase
 - c. 5% NaOH zuren in waterfase
- Bewaar de etherfase en droog deze gedurende een nacht met 10 gram watervrije natriumsulfaat.
- Damp het extract in tot ca. 5 ml.
Plaats het puntbuisje in water van kamertemperatuur en damp verder in tot 1 à 2 ml met stikstof.
- Maak een kolom van 10 g Silicagel Fisher S 662 (3 uur geactiveerd op 140°C) in hexaan.
- Zorg ervoor dat er geen luchtbellen in de kolom komen.
- Breng boven op de kolom een laagje van ca. 2 cm watervrije natriumsulfaat aan.
- Breng het extract op de kolom en laat het hexaan-niveau zakken tot juist op de natriumsulfaat.
- Elueer nu met 40 ml hexaan (snelheid 1 druppel/sec.), waarbij ervoor wordt gezorgd dat de kolom niet droogvalt. Deze fractie bevat de alifaten.
- Elueer nu achtereenvolgens met 40 ml benzeen en 80 ml chloroform/methanol (1 op 1). Deze fracties zijn respectievelijk de aromaten en de oxy's.
- Damp de drie fracties in een Kuderna Danisch apparaat in tot 1 ml.
- Bepaal bij kwantitatief werk het volume door weging.
- Win de basen en zuren terug door aan de basen in waterfase loog toe te voegen en te extraheren met 3 maal 25 ml ether. Voeg aan de zuren in waterfase gewone zoutzuur toe en extraheer met 3 x 25 ml ether.
- Droog de etherfracties met watervrije natriumsulfaat en damp in een Kuderna Danisch apparaat in tot 1 ml.

3. Gaschromatografische analyse van de fracties

- Spuit 5 ml van de te bepalen fracties in de gaschromatograaf.

Instelling gaschromatograaf:

Gaschromatograaf	Pachard Becker 417
Detektor	FID
Kolom	6 ft x 1/8" rvs gevuld met 5% OV-1 op chromosorb W, AW, DMCS 80-100 mesh.
Dragergas	N ₂ 30 ml/min.
Temperaturen	kolom 75°C gedurende 5 min., dan naar 300°C met 10°C/min. injektiestuk 200°C detektor 330°C
Papiersnelheid	10 mm/min.
Range	100
Attenuation	ca. 8 (afhankelijk van concentraties in monster)

- Indien kwantitatief wordt gewerkt, meet dan tevens het oppervlak van de pieken en vergelijk dit met het oppervlak van een standaard. De standaard moet een bekende hoeveelheid huisbrandolie HBO-I bevatten.

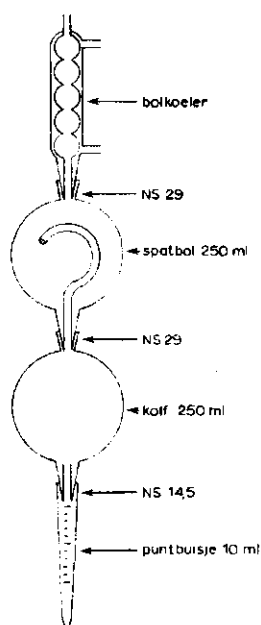


Fig. 15. Kuderna Danisch apparaat