



---

# Gedrag van chloorprofam en 3-chlooraniline in de bodem

Bepaling van adsorptie, omzetting en uitloging met tarragrond van aardappelen

W.H.J. Beltman, A.M. Matser, A.M.A. van der Linden en E. Brand





---

# Gedrag van chloorprofam en 3-chlooraniline in de bodem

Bepaling van adsorptie, omzetting en uitloging met tarragrond van aardappelen

W.H.J. Beltman<sup>1</sup>, A.M. Matser<sup>1</sup>, A.M.A. van der Linden<sup>2</sup> en E. Brand<sup>2</sup>

1 Alterra

2 RIVM

Dit onderzoek is uitgevoerd door Alterra Wageningen UR en RIVM in opdracht van en gefinancierd door het Ministerie van Infrastructuur en Milieu DGMI-DP, in het kader van deelproject 'Tarragrond' (M/607711/10/CD), onderdeel van het project 'Bodemkwaliteit en risicobeoordeling'.

Alterra Wageningen UR  
Wageningen, april 2014

---

Alterra-rapport 2523  
ISSN 1566-7197

---

Beltman, W.H.J., A.M. Matser, A.M.A. van der Linden en E. Brand, 2014. *Gedrag van chloorprofam en 3-chlooraniline in de bodem; Bepaling van adsorptie, omzetting en uitloging met tarragrond van aardappelen*. Wageningen, Alterra Wageningen UR (University & Research centre), Alterra-rapport 2523. 66 blz.; 8 fig.; 13 tab.; 10 ref.

Bij de bewaring van aardappelen wordt als kiemremmer de werkzame stof chloorprofam gebruikt. Na verwerking van de aardappelen in de fabriek blijft chloorprofam en haar omzettingsprodukt 3-chlooraniline in de resterende tarragrond aanwezig. De tarragrond wordt hergebruikt in grootschalige bodemtoepassingen. Omzetting, adsorptie en uitloging van chloorprofam en haar metaboliet 3-chlooraniline zijn onderzocht met tarragrond van aardappelen (onbelast en belast met chloorprofam) en met bouwvoorgrond. De omzettingssnelheid van chloorprofam en 3-chlooraniline is bepaald in bouwvoorgrond, in onverzadigde onbelaste tarragrond en in waterverzadigde onbelaste tarragrond. De adsorptieparameters van de Freundlich sorptie isotherm zijn bepaald voor 3-chlooraniline in onbelaste tarragrond en in bouwvoorgrond. De uitloogproeven zijn gedaan met onverzadigde belaste tarragrond en met waterverzadigde belaste tarragrond. De omzettingssnelheden en adsorptieparameters uit deze studie worden gebruikt voor het bepalen van het risico van uitspoeling van chloorprofam en 3-chlooraniline uit grote bodemtoepassingen naar het grondwater.

Trefwoorden: omzetting, adsorptie, uitloging, chloorprofam, 3-chlooraniline, tarragrond

Dit rapport is gratis te downloaden van [www.wageningenUR.nl/alterra](http://www.wageningenUR.nl/alterra) (ga naar 'Alterra-rapporten' in de grijze balk onderaan). Alterra Wageningen UR verstrekt *geen* gedrukte exemplaren van rapporten.

© 2014 Alterra (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek), Postbus 47, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 07 00, E [info.alterra@wur.nl](mailto:info.alterra@wur.nl), [www.wageningenUR.nl/alterra](http://www.wageningenUR.nl/alterra). Alterra is onderdeel van Wageningen UR (University & Research centre).

- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking van deze uitgave is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor commerciële doeleinden en/of geldelijk gewin.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor die gedeelten van deze uitgave waarvan duidelijk is dat de auteursrechten liggen bij derden en/of zijn voorbehouden.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

---

# Inhoud

|          |                                                                                        |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|          | <b>Woord vooraf</b>                                                                    | <b>5</b>  |
|          | <b>Samenvatting</b>                                                                    | <b>7</b>  |
| <b>1</b> | <b>Inleiding</b>                                                                       | <b>9</b>  |
|          | 1.1 Probleemstelling                                                                   | 9         |
|          | 1.2 Achtergrond                                                                        | 9         |
|          | 1.3 Doelstelling                                                                       | 10        |
| <b>2</b> | <b>Materialen en methoden</b>                                                          | <b>11</b> |
|          | 2.1 Inleiding                                                                          | 11        |
|          | 2.2 Tarragrond en bouwvoorgrond                                                        | 11        |
|          | 2.2.1 Verzamelen en selecteren van grond                                               | 11        |
|          | 2.2.2 Karakterisering grond                                                            | 12        |
|          | 2.3 Chloorprofam en 3-chlooraniline (3-CA)                                             | 13        |
|          | 2.4 Omzetting van 3-CA                                                                 | 13        |
|          | 2.5 Omzetting van chloorprofam en vorming en omzetting van 3-CA                        | 14        |
|          | 2.5.1 Werkwijze                                                                        | 14        |
|          | 2.5.2 Bepaling van omzettingssnelheden                                                 | 17        |
|          | 2.6 Adsorptie van 3-CA                                                                 | 17        |
|          | 2.6.1 Werkwijze                                                                        | 17        |
|          | 2.6.2 Bepaling van adsorptiecoëfficiënten                                              | 19        |
|          | 2.7 Uitloging van chloorprofam en 3-CA                                                 | 20        |
|          | 2.7.1 Werkwijze                                                                        | 20        |
|          | 2.7.2 Bepaling van de uitloogfractie                                                   | 22        |
|          | 2.8 Analyse van chloorprofam en 3-CA                                                   | 22        |
| <b>3</b> | <b>Resultaten en discussie</b>                                                         | <b>23</b> |
|          | 3.1 Omzetting van chloorprofam en 3-CA                                                 | 23        |
|          | 3.1.1 Incubatie experiment                                                             | 23        |
|          | 3.1.2 DegT50's van chloorprofam en 3-CA                                                | 25        |
|          | 3.2 Adsorptie van 3-CA                                                                 | 30        |
|          | 3.2.1 Adsorptie-experiment                                                             | 30        |
|          | 3.2.2 Fitten van adsorptieparameters                                                   | 32        |
|          | 3.3 Uitloging van chloorprofam en 3-CA                                                 | 34        |
|          | 3.3.1 Uitloogproeven                                                                   | 34        |
|          | 3.3.2 Berekening van uitloging                                                         | 35        |
| <b>4</b> | <b>Conclusies</b>                                                                      | <b>39</b> |
|          | <b>Literatuur</b>                                                                      | <b>41</b> |
|          | <b>Bijlage 1 Overzicht monsternamen en handelingen met tarragrond en bouwvoorgrond</b> | <b>42</b> |
|          | <b>Bijlage 2 Recovery test 3-CA</b>                                                    | <b>44</b> |
|          | <b>Bijlage 3 Analysemethode</b>                                                        | <b>45</b> |

---

|                  |                                                                                              |           |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Bijlage 4</b> | <b>Redoxpotentieaal, pH en waarnemingen in waterverzadigde tarragrond in omzettingstudie</b> | <b>47</b> |
| <b>Bijlage 5</b> | <b>Resultaten fitten van omzettingssnelheden</b>                                             | <b>48</b> |
| <b>Bijlage 6</b> | <b>Data adsorptie experimenten</b>                                                           | <b>57</b> |
| <b>Bijlage 7</b> | <b>Resultaten fitprogramma adsorptie van 3-CA</b>                                            | <b>59</b> |
| <b>Bijlage 8</b> | <b>Resultaten fitten adsorptieparameters</b>                                                 | <b>63</b> |
| <b>Bijlage 9</b> | <b>Resultaten uitloogproeven</b>                                                             | <b>64</b> |

---

# Woord vooraf

Om kennis over het gedrag van chloorprofam en 3-chlooraniline (3-CA) in de bodem te verkrijgen is in deze studie het gedrag van beide stoffen in de bodem onderzocht. Op basis van de verkregen gegevens beoordeelt het RIVM de risico's van uitspoeling van chloorprofam en 3-CA naar het grondwater voor een advies aan het ministerie van IenM over het hergebruik van tarragrond in grote bodemtoepassingen (GBT). Met dank aan Jaap Hanekamp (HAN Research) voor relevante opmerkingen op het concept rapport. Jos Boesten (Alterra) wordt bedankt voor de constructieve opmerkingen bij de review van het rapport.





---

# Samenvatting

Bij de bewaring van aardappelen wordt als kiemremmer de werkzame stof chloorprofam gebruikt. Na verwerking van de aardappelen in de fabriek blijven chloorprofam en haar omzettingssproduct 3-chlooraniline (3-CA) in de resterende tarragrond aanwezig. De tarragrond wordt hergebruikt in grootschalige bodemtoepassingen (GBT). Door Alterra is onderzoek gedaan naar het gedrag van chloorprofam en 3-CA in de bodem. Op basis van dit onderzoek geeft het RIVM een advies over het gebruik van tarragrond in GBT's aan het ministerie van IenM.

Het gedrag van chloorprofam en haar metaboliet 3-CA is onderzocht in tarragrond van aardappelen en in bouwvoorgrond. De omzettingssnelheid en adsorptiecoëfficiënt zijn bepaald in onbelaste grond en de uitloging uit belaste tarragrond is gemeten.

De omzettingssnelheid van chloorprofam en van 3-CA is gemeten in tarragrond, bouwvoorgrond (beiden bij vochtgehalte op veldcapaciteit) en met waterverzadigde tarragrond. Na toediening van chloorprofam, 10 mg/kg grond, zijn de massa's chloorprofam en 3-CA in grond bepaald direct na toediening en op 2, 4, 8, 14, 21, 31, 50 en 98 dagen na de toediening. De DegT50 waarden van chloorprofam en 3-CA zijn gefit met de metingen uitgaande van eerste orde kinetiek en uitgaande van 100% omzetting van chloorprofam in 3-CA.

De adsorptie van 3-CA is gemeten (chloorprofam is bekend) met tarragrond en bouwvoorgrond door op vijf concentratieniveaus (circa 0,05 – 0,1 – 0,5 – 1 en 5 mg/L bij evenwichtsinstelling) in een verhouding 0,01 M CaCl<sub>2</sub> oplossing : grond van 1:1 na schudden de concentratie in de oplossing en de massa in de grond te bepalen. De adsorptiecoëfficiënt en de Freundlich exponent van de sorptie isotherm zijn gefit op de logaritmes van de concentraties en gehalten.

De uitloging van chloorprofam en 3-CA uit belaste tarragrond is bepaald door kolommen gevuld met 30 cm tarragrond gedurende enkele dagen te percoleren met 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, zodat 2,5 porievolumes werden doorgespoeld. De concentraties in het percolaat werden gemeten, en uit deze concentraties en de gehalten in de kolom werd de fractie uitgelooft berekend.

De metaboliet 3-CA van chloorprofam bindt zich snel irreversibel aan grond. Deze binding is gedefinieerd als vorming van gebonden residu en wordt gezien als omzetting, omdat de stof niet meer beschikbaar komt. Bij toediening van 3-CA aan tarragrond en aan bouwvoorgrond is na tien minuten minder dan 68% van de toegediende massa terug geëxtraheerd. Deze afname van recovery wordt toegeschreven aan de vorming van gebonden residu van 3-CA. In de opzet van de omzettingss- en adsorptie-experimenten is hiermee rekening gehouden. Bij het meten van omzettingssnelheden kan geen onderscheid worden gemaakt tussen de vorming van gebonden residu en de (microbiële) omzetting. Omdat 3-CA snel en grotendeels als gebonden residu verdwijnt, is in de omzettingss-experimenten gekozen voor een hoge dosering van chloorprofam van 10 mg/kg, om ervoor te zorgen dat tijdens de proef de gehalten 3-CA meetbaar zouden zijn. Bij de adsorptie-experimenten is ervoor gekozen om de contacttijd van de grond met 3-CA te beperken tot 15 minuten, om ervoor te zorgen dat de afname van 3-CA door vorming van gebonden residu beperkt zou zijn. Verder was het door de afname van 3-CA door vorming van gebonden residu, nodig om zowel in de vloeibare fase als de vaste fase 3-CA te bepalen, om correct de adsorptiecoëfficiënt voor evenwichtssorptie te bepalen.

In onderstaande tabel zijn de resultaten van deze studie samengevat voor omzetting, adsorptie en uitloging van chloorprofam en 3-CA. De omzettingssnelheid uitgedrukt als DegT50, de tijd waarin het gehalte halveert, is bepaald in onbelaste tarragrond en in bouwvoorgrond. In de tarragrond is de omzettingssnelheid bij onverzadigde en bij waterverzadigde toestand gemeten (redoxpotentiaal gebruikte metingen vanaf twee dagen na toediening tussen -47 en 99 mV). De adsorptieparameters van de Freundlich sorptie isotherm zijn bepaald voor 3-CA in onbelaste tarragrond en bouwvoorgrond. De uitloogproeven zijn gedaan met belaste tarragrond, in tweevoud met onverzadigde grond, en in

tweevoud met waterverzadigde grond. De uitgeloopte fracties van 2,5 – 2,8 porievolumes zijn gegeven.

Tabel

*Gedrag van chloorprofam en 3-chlooraniline (3-CA) in grond.*

|                                                        | Chloorprofam | 3-Chlooraniline |
|--------------------------------------------------------|--------------|-----------------|
| Omzetting (bij 20°C)                                   |              |                 |
| DegT50 tarragrond (d)                                  | 3,4          | 0,4             |
| DegT50 bouwvoorgrond (d)                               | 11           | 1,9             |
| DegT50 waterverzadigde tarragrond (d)                  | 47           | 8,0             |
| Adsorptie                                              |              |                 |
| Adsorptiecoëfficiënt ( $K_{om}$ ) tarragrond (L/kg)    | -            | 36,9            |
| Freundlich exponent ( $N$ ) tarragrond (-)             | -            | 0,82            |
| Adsorptiecoëfficiënt ( $K_{om}$ ) bouwvoorgrond (L/kg) | -            | 28,3            |
| Freundlich exponent ( $N$ ) bouwvoorgrond (-)          | -            | 0,85            |
| Uitloging (n=2)                                        |              |                 |
| Uitgeloopte fractie onverzadigde tarragrond (%)        | 0,09         | 2,1             |
| Uitgeloopte fractie waterverzadigde tarragrond (%)     | 0,07         | 1,1             |

Chloorprofam heeft een kortere halfwaardetijd dan verwacht op basis van de literatuur. Er zou sprake kunnen zijn geweest van versnelde omzetting van chloorprofam en dan ook van 3-CA, als de tarragrond en bouwvoorgrond in het verleden al in contact zijn geweest met chloorprofam door een veldtoepassing van chloorprofam. In de loop van het onderzoek is de analysemethode gevoeliger geworden. Daardoor bleek dat de tarragrond en de bouwvoorgrond gebruikt voor de proeven in tegenstelling tot de gewenste proefopzet met onbelaste grond, toch al chloorprofam en 3-CA bevatte. Dus de grond was eerder in contact met de stoffen, en kan dus geadapteerd zijn geweest voor de omzetting van de stoffen. Daartegenover staat dat 3-CA omzetting gemeten in deze studie vooral wordt toegeschreven aan vorming van gebonden residu, dat voor zover bekend geen microbiële proces is, en adaptie dan geen rol speelt.

De adsorptiecoëfficiënten voor tarragrond en voor bouwvoorgrond zijn mogelijk onderschat met een ordegrrootte van 10 – 25% omdat de contacttijd in de adsorptie-experimenten kort was, waardoor de verdeling over de vloeibare en vaste fase nog niet in evenwicht was.

Voor beide stoffen geldt dat de concentraties in het percolaat van de kolommen lager waren dan op grond van adsorptie evenwicht zou worden verwacht. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn (i) deel van de stoffen is gesorbeerd, maar niet in evenwicht, (ii) stilstaand water in de kolommen kan uitsluitend door diffusie stof uitwisselen. Als stilstaand water in de kolommen voorkomt zal dit tot lagere uitspoelconcentraties leiden, (iii) een deel van de stoffen wordt omgezet, ook gebonden residu vorming van 3-CA. De concentraties chloorprofam in het percolaat zijn wel lager dan concentraties 3-CA, zoals verwacht met de hogere sorptiecoëfficiënt van chloorprofam.

---

# 1 Inleiding

## 1.1 Probleemstelling

Bij de bewaring van aardappelen wordt chloorprofam als kiemremmer gebruikt. Tijdens de oogst worden de aardappelen via een transportband gestort in de aardappelopslagloods op het akkerbouwbedrijf. Op de transportband kan chloorprofam als stuifpoeder op de aardappelen (met aanhangende grond) worden aangebracht (ordegrootte 15 g/1000 kg aardappelen). Ook kan gedurende de opslagperiode meerdere keren chloorprofam worden verneveld in de loods (ordegrootte 10 g/1000 kg). De behandeling met chloorprofam gebeurt overwegend met klei-aardappelen omdat deze langer in de opslag blijven dan zand-aardappelen. Vanaf circa februari worden met chloorprofam behandelde aardappelen vanuit de opslagloods naar de aardappelfabriek getransporteerd. In de fabriek wordt de tarragrond van de aardappelen geschud en gespoeld. Het mengsel van afgeschudde droge grond en natte tarragrond wordt op hopen opgeslagen bij de fabriek. Deze tarragrond kan binnen enkele weken daarna naar een groundbank worden overgebracht. Vanuit de groundbank kan de tarragrond worden gebruikt voor een grootschalige bodemtoepassing (GBT) als bijvoorbeeld een geluidswal. De werkzame stof chloorprofam en haar omzettingsprodukt 3-chlooraniline (3-CA) zitten na verwerking van de aardappelen in de resterende tarragrond. Om de risico's van uitspoeling van chloorprofam en 3-CA naar grondwater vanuit een GBT te kunnen beoordelen is het nodig om de mate van uitspoeling te bepalen. Chloorprofam en 3-CA kunnen adsorberen of microbieel worden omgezet. Op basis van de omzettingssnelheid en adsorptiecoëfficiënt kunnen de gehalten chloorprofam en 3-CA onder een grote bodemtoepassing worden geschat. Bij een diepere toepassing (> 1 meter), zoals het geval is bij sommige GBT's is het op dit moment onbekend of en hoe snel chloorprofam wordt omgezet. Dit geldt voor zowel aerobe, als anaerobe omstandigheden die kunnen optreden als de toepassing in de waterverzadigde grondwaterzone ligt. Van 3-CA is geen omzettingssnelheid en geen adsorptiecoëfficiënt in grond bekend.

## 1.2 Achtergrond

Chloorprofam is toegestaan als bestrijdingsmiddel in het kader van de Wet Gewasbeschermingsmiddelen en Biociden. Echter toepassing in de vorm van het opbrengen van chloorprofam houdende tarragrond valt buiten dit kader. In de bodem wordt bij concentraties aangetroffen in tarragrond de maximale waarde in het Bbk (Besluit bodemkwaliteit) voor 3-chlooraniline overschreden. Daarnaast overschrijden de huidige concentraties van 3-chlooraniline in tarragrond de ad hoc MTR van 3-chlooraniline in bodem die eerder voor de problematiek zijn afgeleid. Momenteel is een tijdelijke vrijstelling verleend voor de algemene toepassing van tarragrond.

Met kennis over het gedrag van chloorprofam en 3-CA in een toepassing kan beoordeeld worden wat de risico's zijn van deze toepassing voor het grondwater. Op basis van de risicobeoordeling kan al dan niet de vrijstelling worden omgezet in een definitieve normstelling voor toepassing op landbouwgebieden en GBT's als blijkt dat ook in diepe toepassingen voldoende omzetting plaatsvindt.

Om kennis over het gedrag van chloorprofam en 3-CA in de bodem te verkrijgen is in deze studie het gedrag van beide stoffen in de bodem onderzocht. Op basis van de verkregen gegevens beoordeelt het RIVM de risico's van uitspoeling van chloorprofam en 3-CA voor een advies aan het ministerie van IenM over het hergebruik van tarragrond in GBT's. Toepassing als ophoging van teelgrond is in het kader van dit onderzoek niet relevant. Hiervoor is eerder een advies opgesteld.

---

## 1.3 Doelstelling

Om een grootschalige toepassing van tarragrond te kunnen evalueren zijn de volgende onderzoeksvragen voor deze studie opgesteld:

- a. Wat zijn de omzettingssnelheden van chloorprofam en 3-CA in tarragrond en in waterverzadigde tarragrond?
- b. Wat zijn de adsorptiecoëfficiënten van 3-CA in tarragrond en in bouwvoormateriaal?
- c. Hoe groot is de uitloging van chloorprofam en 3-CA uit belaste tarragrond onder aerobe en onder waterverzadigde (anaerobe) omstandigheden?

Adsorptiecoëfficiënten worden alleen bepaald van 3-CA, want voor chloorprofam zijn adsorptiecoëfficiënten beschikbaar vanuit andere bronnen. In de studie is naast tarragrond een bouwvoorgrond gebruikt.

In hoofdstuk 2 zijn de materialen en methoden van het onderzoek beschreven. De resultaten van de omzettings-, adsorptie- en uitloogexperimenten worden beschreven en bediscussieerd in hoofdstuk 3. In hoofdstuk 4 zijn de conclusies van het onderzoek samengevat.

---

## 2 Materialen en methoden

### 2.1 Inleiding

De omzettings-, adsorptie- en uitloogexperimenten zijn uitgevoerd met belaste en onbelaste tarragrond en met bouwvoorgrond. Het verzamelen en karakteriseren van de gronden wordt beschreven in paragraaf 2.2. Een kort overzicht van wat er over stofgedrag bekend is over chloorprofam en 3-CA wordt gegeven in paragraaf 2.3. Uit de literatuur is bekend dat 3-CA gebonden residu vormt in grond. De mate waarin en de snelheid waarmee dat gebeurt zijn relevant voor de opzet van de omzettings- en adsorptie-experimenten. In paragraaf 2.4 is beschreven hoe de omzetting als gevolg van gebonden residu vorming is getest. De opzet van de omzettingsexperimenten, adsorptie-experimenten en uitloogexperimenten wordt achtereenvolgens beschreven in de paragrafen 2.5 – 2.7. In paragraaf 2.8 zijn de analysemethoden beschreven.

### 2.2 Tarragrond en bouwvoorgrond

#### 2.2.1 Verzamelen en selecteren van grond

Voor de omzettings- en adsorptieproeven is onbelaste tarragrond nodig. Voor de uitloogproeven is belaste tarragrond nodig, met chloorprofam gehalten in de ordegrootte van eerder gemeten gehalten, van circa 1 - 2 mg/kg (onder andere Oranjewoud, 2012).

##### *Tarragrond*

Uit vooronderzoek bleek dat het lastig is om onbelaste tarragrond op de aardappelverwerkende fabriek te verzamelen. Daar opgehaalde, vermoedelijk onbelaste, tarragrond bleek toch chloorprofam te bevatten. Daarom is er voor gekozen om de tarragrond op te halen op de akkerbouwbedrijven. Bij het op transport zetten van aardappelen uit de opslagschuur valt er tarragrond van de transportbanden. Van de voorraad in de schuur is bekend of chloorprofam is toegepast of niet. Er zijn drie onbelaste en drie belaste tarragrond-monsters op zes verschillende akkerbouwbedrijven in Flevoland gehaald. Bij het laden van de aardappels is circa 10 kg tarragrond uit de tarragrond verzamelbak gehaald. De tarragrond is overgebracht in plastic zakken, die aan de bovenkant iets open zijn gelaten. De tarragrond is dezelfde dag naar Alterra vervoerd. Tijdens transport is de tarragrond niet blootgesteld aan temperaturen beneden 5°C of boven 20°C. De tarragrond is opgeslagen bij Alterra in een koelcel bij circa 10°C tot de grond werd verwerkt. Dit zijn vergelijkbare omstandigheden als tijdens de opslag van aardappelen in de schuur. Alle grondmonsters zijn gedroogd en gezeefd met een 2 mm zeef om aardappel- en plantresten en stenen te verwijderen, en de grond geschikt te maken voor de experimenten. De grond was al erg droog, dus hoefde nauwelijks extra te worden gedroogd voor het zeven. Na het zeven van de grond is de grond weer opgeslagen bij 10°C totdat de grond nodig was voor het omzettingsexperiment en het sorptie-experiment (onbelaste tarragrond) en voor het uitloogexperiment (belaste tarragrond). Van de zes tarragrondmonsters zijn de gehalten chloorprofam en 3-CA bepaald tussen 7 mei en 15 mei 2013. Een overzicht van de tijdstippen en handelingen met de gronden is gegeven in bijlage 1.

Van de drie onbelaste tarragronden is de tarragrond geselecteerd voor de omzettings- en adsorptieproeven, die het gemakkelijkst hanteerbaar leek, dus met op het oog de grofste granulaire samenstelling en geen chloorprofam bevatte. De gehalten in de onbelaste tarragrond waren voor chloorprofam 0,04 mg/kg voor één van de drie gronden en beneden de detectielimiet (= Limit Of Detection of LOD) voor de andere twee gronden; voor 3-CA waren de gehalten < LOD in alle drie tarragronden (gemeten in vochtige grond in mei 2013). De geselecteerde tarragrond was bemonsterd op 19 februari 2013 (zie bijlage 1). Nadat de omzettingsproeven waren gestart is door een verbetering van de analysemethode de gevoeligheid van de analysemethode groter geworden. In de geselecteerde

'onbelaste' tarragrond is 0,0105 mg/kg chloorprofam (standaard deviatie 0,0013, n=3) en 0,0039 mg/kg 3-CA (standaarddeviatie 0,0007, n=3) aangetroffen (blanco tarragrond bij het adsorptie-experiment).

Drie belaste tarragronden waren beschikbaar. De tarragrond met de hoogste gehalten chloorprofam en 3-CA is geselecteerd voor de uitloogproeven. De gehalten waren: 0,96 mg/kg chloorprofam en 0,51 mg/kg 3-CA (gemeten in vochtige grond in mei 2013). De gehalten in de andere twee belaste tarragronden waren 0,3 en 0,5 mg/kg chloorprofam en 0,02 en 0,05 mg/kg 3-CA. Dus de nauwkeurigheid van de metingen in deze drie gronden is beperkt want: (i) de concentraties in de extracten van de grondmonsters waren hoger dan de hoogste concentratie in de ijklijn (0, 100 en 1000 ng/L). De gehalten zijn vastgesteld door extrapolatie buiten de ijklijn: (ii) het monster is ingedampt, waardoor mogelijk 3-CA is vervluchtigd (indampen is later uit de methode gehaald).

#### *Bouwvoorgrond*

Bouwvoor werd bemonsterd op een perceel direct achter het erf van een bedrijf in Flevoland. Volgens de eigenaar was de bouwvoor de afgelopen 5-7 jaar niet in contact geweest met chloorprofam. Het bouwvoormateriaal werd verzameld door op meer dan 30 meter van de rand van het veld op drie plaatsen grond uit de bouwvoor (0 – 30 cm) te steken. Circa 10 kg grond werd verzameld. De grond werd dezelfde dag naar Alterra vervoerd. Tijdens transport werd de grond niet blootgesteld aan temperaturen beneden 5°C of boven 20°C. De grond werd net als de tarragrond opgeslagen in een koelcel bij circa 10°C. De grond werd gedroogd en gezeefd op 21 mei 2013 en daarna weer opgeslagen in de koelkast tot gebruik in het omzettingsexperiment en in het adsorptie-experiment.

De gehalten chloorprofam en 3-CA in de (onbelaste) bouwvoorgrond waren < LOD. Nadat de omzettingsproeven waren gestart is door een verbetering van de analysemethode de gevoeligheid van de analysemethode groter geworden. In de bouwvoorgrond is 0,0078 mg/kg chloorprofam (standaarddeviatie 0,0055, n=3) en 0,0039 mg/kg 3-CA (standaarddeviatie 0,0012, n=3) aangetroffen (metingen blanco bouwvoorgrond bij het adsorptie-experiment).

### 2.2.2 Karakterisering grond

De tarragronden en bouwvoorgrond die geselecteerd waren voor de omzettings-, adsorptie- en uitloog-proeven zijn gekarakteriseerd door het Bodembologisch laboratorium van Alterra. Van het gezeefde luchtdroge materiaal werd het gloeiverlies (105-550°C) bepaald. De gloeiverliezen voor onbelaste tarragrond, bouwvoorgrond en belaste tarragrond waren respectievelijk 3,3; 4,9 en 2,8%. Uit het gloeiverlies is het organischestof-gehalte berekend met correctie voor aan kleimineralen gebonden water: organischestof-gehalte (%) = gloeiverlies (%) – 0,07 x gehalte deeltjes < 2 µm (%) (NEN, 2005). Een correctie voor vrij ijzer is niet nodig omdat vrij ijzer gehalten in de bouwvoor in de Flevopolder minder dan 5% zijn (F. de Vries, persoonlijke mededeling 2014). Van stoofdroge grond werd de granulaire samenstelling (klei-, silt- en zandgehalte) bepaald door te zeven, en voor de scheiding van fracties kleiner < 50 µm de zogenaamde pipet-methode. De pH werd bepaald in 1 N KCl (bij 20±1°C) bij een grondwater-verhouding van 1:5. De resultaten zijn gegeven in tabel 1.

Van de geselecteerde onbelaste tarragrond en het bouwvoormateriaal werd het vochtgehalte bij veldcapaciteit (oftewel pF = 2, waarin pF is de logaritme van de zuigspanning uitgedrukt in cm) bepaald in grond die op een droge bulkdichtheid van circa 1,2 g/cm<sup>3</sup> was gebracht door het Bodemfysisch laboratorium van Alterra. Het vochtgehalte bij veldcapaciteit is nodig om te bepalen bij welk vochtgehalte de omzettingsstudies met onverzadigde materialen moeten worden uitgevoerd. De OECD307 richtlijn geeft aan dat omzettingsstudies moeten worden uitgevoerd met het vochtgehalte bij veldcapaciteit van de grond. De vochtgehalten bij veldcapaciteit van de grond zijn gegeven in tabel 1.

Tabel 1

*Eigenschappen van de tarragronden en de bouwvoorgrond gebruikt in de studie.*

| Grond               | Organische stof | Klei < 2 µm | Silt < 16 µm | Silt < 50 µm | Zand > 50 µm | pH <sub>KCl</sub> | Vochtgehalte bij pF2 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------|-----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|----------------------------------------------------------|
|                     | (%)             | (%)         | (%)          | (%)          | (%)          | (-)               |                                                          |
| Tarragrond onbelast | 3,1             | 2,7         | 3,9          | 12,5         | 81,0         | 7,59              | 0,38                                                     |
| Bouwvoorgrond       | 3,2             | 23,7        | 38,8         | 76,3         | 9,7          | 7,53              | 0,32                                                     |
| Tarragrond belast   | 2,5             | 4,1         | 6,8          | 9,9          | 86,4         | 7,25              | n.v.t.                                                   |

De twee tarragronden bestonden voor meer dan 80% uit zand, terwijl de bouwvoorgrond minder dan 10% zand bevatte. Bij de risicobeoordeling van gewasbeschermingsmiddelen wordt verondersteld dat sorptie en omzetting onafhankelijk zijn van bodemeigenschappen tenzij een afhankelijkheid is vastgesteld. De pH-waarden van de drie gronden verschilden weinig.

## 2.3 Chloorprofam en 3-chlooraniline (3-CA)

Van de twee stoffen in deze studie zijn basisgegevens uit de FOOTPRINT database ([www.eu-footprint.org](http://www.eu-footprint.org)) verzameld.

De molaire massa van chloorprofam is 213,66 g/mol. De verzadigde dampspanning is 24 mPa bij 25°C en de oplosbaarheid in water 110 mg/L bij 20°C. De coëfficiënt voor adsorptie aan organisch koolstof  $K_{oc} = 340$  L/kg, omgerekend naar de adsorptiecoëfficiënt voor organische stof  $K_{om} = 197$  L/kg. De DegT50 voor omzetting in de bodem is 25 dagen (20°C).

De molaire massa van 3-CA is 127,57 g/mol. De oplosbaarheid in water is 6,8 g/L bij 20°C. De verzadigde dampspanning van 3-CA is 9,53 Pa (Heugens en Verbruggen, 2009).

## 2.4 Omzetting van 3-CA

Het is bekend dat 3-CA gebonden residu vormt in grond (onder andere Hsu en Bartha, 1974). Gebonden residu-vorming wordt gezien als een omzettingsproces, omdat de stof niet meer als zodanig beschikbaar is. De mate waarin en de snelheid waarmee dat gebeurt zijn relevant voor de opzet van de omzettings- en adsorptie-experimenten. De recovery en vorming van gebonden residu werd getest met de onbelaste tarragrond en met de bouwvoorgrond.

Eerst werd getest of 3-CA terug gemeten kon worden als deze was toegediend aan grond (recovery). In de praktijk worden in tarragrond 3-CA gehalten van 1 – 2 mg/kg aangetroffen (Oranjewoud, 2012). Er werd 0,006 of 0,06 mg toegediend aan 40 g grond; de 0,06 mg komt overeen met het praktijkgehalte van 1,5 mg/kg, en de 0,006 mg komt dus overeen met 10% van het praktijkgehalte. Door verwachte gebonden residu-vorming werd de contacttijd tussen 3-CA en grond zo kort mogelijk gehouden, dit houdt in tot twee minuten. In een 250 mL fles werd 40 gram luchtdroge grond afgewogen. Van een oplossing met 0,012 mg/mL 3-CA in water werd 0,5 mL met een injectiespuit gelijkmatig over de grond gespoten. De 3-CA werd door de grond gemengd door de fles te schudden. Na twee minuten werden achtereenvolgens 40 mL water en 40 mL dichloormethaan bij de grond in de fles gedaan, 3-CA werd geëxtraheerd en geanalyseerd zoals beschreven in paragraaf 2.5.1. De test werd in drievoud uitgevoerd. Afwijkend van de standaard extractieprocedure werd bij de dosering van 0,006 mg de dichloormethaan ingedampt omdat in deze fase van het project de gevoeligheid van de analyse nog zodanig laag was dat indampen nodig was om de lage gehalten te kunnen meten. De resultaten van deze recovery test worden gegeven in het eerste deel van tabel 2 (tijd na toediening twee minuten). De recoveries na twee minuten contacttijd waren 91% en 113% voor tarragrond en 109% en 105% voor bouwvoorgrond. Daarom wordt verwacht dat van aan grond toegediende 3-CA een hoge fractie terug wordt gevonden, bij korte contacttijd.



Het testen van gebonden residu-vorming in de tijd is gedaan met het lage gehalte: 0,006 mg werd toegediend aan 40 g luchtdroge grond. Na 10, 60 en 120 minuten werd de grond geëxtraheerd. Bij deze extractie is droog gedampt, maar werd zorgvuldig bewaakt dat het indampen werd gestopt als de vloeistof verdampt was. De resultaten van deze test worden gegeven in tabel 2.

Tabel 2

*Recovery, gemiddelde van drie herhalingen, van 3-CA in tarragrond en bouwvoorgrond op 2, 10, 60 en 120 min na toediening van 0,006 mg 3-CA aan 40 g droge grond. De recovery op twee minuten is ook getest met een 10-voudige dosering, 0,06 mg, aangegeven als 'hoge dosering' in de tabel.*

| Tijd na dosering  | Recovery in tarragrond | Recovery in bouwvoorgrond |
|-------------------|------------------------|---------------------------|
| (min)             | (%)                    | (%)                       |
| 2 (hoge dosering) | 90,6 ± 2,7             | 109,4 ± 6,8               |
| 2                 | 112,6 ± 1,9            | 104,6 ± 0,8               |
| 10                | 67,8 ± 6,2             | 61,5 ± 11,2               |
| 60                | 47,1 ± 1,3             | 64,3 ± 3,8                |
| 120               | 38,9 ± 4,7             | 60,0 ± 9,1                |

De afname van de recovery van 3-CA trad zeer snel na toediening op. Na tien minuten kon meer dan 30% van de massa niet worden terug geëxtraheerd. In tarragrond werd na twee uur meer dan 60% van de massa niet meer terug geëxtraheerd. In bouwvoorgrond was de spreiding tussen de triplo's vrij groot maar lijkt er na één en na twee uur geen daling in de recovery op te treden. De afname van recovery wordt toegeschreven aan de vorming van gebonden residu van 3-CA in de grond. In de opzet van de omzettings- en adsorptie-experimenten is hiermee rekening gehouden.

De recovery van chloorprofam werd ook getest en deze bleek steeds rond 100%. De resultaten van de testen met 3-CA zijn in detail gegeven in bijlage 2.

## 2.5 Omzetting van chloorprofam en vorming en omzetting van 3-CA

### 2.5.1 Werkwijze

De omzetting van chloorprofam en de daaruit resulterende vorming en omzetting van 3-CA werd bepaald in onbelaste tarragrond, bouwvoorgrond en waterverzadigde tarragrond. De procedure werd uitgevoerd volgens standaard werkvoorschrift SWV E2503 van Alterra gebaseerd op OECD307. Het principe van de omzettingsstudie is dat de snelheidscoëfficiënt wordt bepaald door de afname van de massa van de stof in grond in de tijd te volgen. De resterende massa van de stof in de grond werd bepaald door extractie van de grond en chemische analyse van het extract op chloorprofam en haar metaboliet 3-CA.

De tarragrond heeft van 19 februari tot 16 mei 2013 opgeslagen gelegen bij 10°C in de koelcel op Alterra. Volgens OECD307 is langer dan drie maanden tussen monsternamen en start van omzettingsproeven niet wenselijk omdat dan de microbiële activiteit van de grond mogelijk is verminderd. De opslag op Alterra kwam overeen met de omstandigheden waarbij tarragrond in aardappelopslag verblijft. Om die reden werd de tarragrond nog geschikt bevonden voor de omzettingsstudie. De bouwvoorgrond heeft van 17 mei tot 23 mei 2013 opgeslagen gelegen bij 10°C in de koelcel. De tarragrond (21 mei 2013) en bouwvoorgrond (23 mei 2013) zijn overgebracht in een ton en op het gewenste vochtgehalte gebracht en goed gemengd door de ton te rollen. De ton is niet helemaal gesloten, bij 10°C in een incubatiekast geplaatst. Zie bijlage 1 voor details.



**Figuur 2.1** Doseren van chloorprofamformulering aan waterverzadigde tarragrond.

#### *Incubatiesystemen en toevoegen van chloorprofam*

Per grond werden 30 flessen van 0,25 L gevuld op 27 mei 2013. Per fles werd 80 g veldvochtige grond overgebracht. De flessen met (onverzadigde) tarragrond en bouwvoorgrond werden afgesloten met aluminiumfolie met daarin enkele gaatjes om aanvoer van zuurstof mogelijk te maken. De waterverzadigde grond werd aangevuld met 50 mL water (Milli-Q gefiltreerd) zodat circa 1 cm water boven de grond stond. Deze flessen werden luchtdicht afgesloten. Alle flessen zijn van 27 mei tot 3 juni 2013 gepreïncubeerd bij 10°C om de micro-organismen te laten acclimatiseren in dit incubatiesysteem.

Uit de voorstudies bleek dat 3-CA snel gebonden werd. Om in de omzettingsstudie 3-CA te kunnen meten was het nodig om chloorprofam in hogere gehalten toe te dienen dan normaal in tarragrond aangetroffen, namelijk 10 mg/kg grond. Dit is vijf maal de gehalten aangetroffen in tarragrond van aardappelen. De kinetiek bij dit soort verschillen in gehalten wijkt vermoedelijk niet af, en dus wordt het resultaat van de bepaling vermoedelijk niet beïnvloed door dit hogere gehalte. De oplosbaarheid van chloorprofam is te laag is om de stof opgelost in water toe te dienen. Daarom werd chloorprofam toegediend als het geformuleerde product (Brabant CHLOOR-IPC vl., Toelatingsnummer 5134, 400 g/L). Van deze formulering werd 0,5 mL (dichtheid 1,29 g/mL) opgelost in 323,02 g water. De concentratie was 0,619 mg/mL. Per fles werd één mL van deze oplossing met chloorprofam toegediend aan de grond zodat het startgehalte chloorprofam 10 mg/kg grond was. De oplossing werd toegediend door met een spuit met dunne naald het middel zo goed mogelijk te verdelen over het oppervlak. Het middel werd door de grond gemengd door te zwenken en de fles te rollen. Ter controle werden vier flessen met onbelaste grond ingezet. Bij flessen met waterverzadigde tarragrond werd het middel in de verzadigde grond geïnjecteerd (zie figuur 2.1), en daarna werden de flessen rustig omgeschud, zodanig dat de grond loskwam van de bodem. Na de toediening werd de ruimte in de fles boven het water met minimaal drie maal het volume van de fles met helium doorgeblazen om zuurstof uit de bovenstaande ruimte te verwijderen, en daarna meteen luchtdicht afgesloten.

Tijdens de dosering werd van de doseeroplossing twaalf maal een monster genomen om de concentratie van de doseeroplossing te controleren. De gemeten concentraties in de doseeroplossing waren voor chloorprofam 0,6020 mg/mL (standaarddeviatie = 0,027 mg/mL;  $n = 12$ ) en voor 3-CA 0,0073 mg/mL (standaarddeviatie = 0,0015 mg/mL;  $n = 12$ ). Het was niet de bedoeling om 3-CA toe te dienen. Bij controle vooraf van het geformuleerd product was de gemeten concentratie 3-CA < LOD. Omdat de gevoeligheid van de analyse later in de studie groter was (door een groter volume te injecteren), kon 3-CA toen wel worden gemeten. De aanwezigheid van 3-CA in de doseeroplossing maakt de interpretatie van de waarnemingen lastiger omdat er twee bronnen van 3-CA zijn; de doseeroplossing en vorming uit chloorprofam.

Direct na toediening van de chloorprofam (binnen 15 minuten) werd de grond in twee flessen geëxtraheerd en werd de massa chloorprofam en massa 3-CA bepaald. Een derde monster (gepland direct na de toediening) werd na drie of twee uur opslag geëxtraheerd.

De overige flessen werden random in een bak met een laagje van 8 cm water geplaatst (om uitdroging van de grond te voorkomen). De bak werd in een incubatiekast geplaatst bij een constante temperatuur van 20°C in het donker. De bak was niet helemaal afgesloten zodat er uitwisseling van lucht mogelijk was. De temperatuur van de incubatiekast was pas bij aanvang van de studie van 10°C op 20°C gebracht, in plaats van 20°C gedurende de voorincubatie, als gevolg van een procedurefout. In de tijd dat de flessen buiten de incubatiekast waren om te doseren (tarragrond 47 min, bouwvoorgrond 39 min, waterverzadigde tarragrond 45 min) is de grond wel al wat opgewarmd door de hogere temperatuur in het laboratorium. In die korte tijd was de adaptatie van micro-organismen aan de hogere temperatuur waarschijnlijk nog niet volledig. Daardoor zou in de beginfase de omzetting wat trager kunnen zijn geweest.

#### *Extractie en analyse van chloorprofam en 3-CA*

De tarragrond- en bouwvoorgrondmonsters werden direct geëxtraheerd door toevoegen van Milli-Q water en dichloormethaan. In de waterverzadigde monsters werden eerst de redoxpotentiaal en de pH gemeten. De redoxpotentiaal werd gemeten om te controleren of de mate van anaërobie in de grond constant was in de tijd, overeenkomstig de veldsituatie.



**Figuur 2.2** Tarragrond incubatieflessen waaraan chloorprofam is toegediend.

Ad random werden uit iedere kist (tarragrond, bouwvoorgrond en waterverzadigde tarragrond) twee flessen gepakt. De fles werd drooggemaakt met een tissue. Na verwijdering van het aluminium-kapje of dop werd de fles gewogen. Aan de fles met tarragrond en bouwvoorgrond (waarin 80 g vochtige grond zat) werd 80 mL Milli-Q water toegevoegd, en vervolgens werd de fles opnieuw gewogen. Aan de fles met waterverzadigde tarra werd ca. 30 mL Milli-Q water toegevoegd, en werd de fles opnieuw gewogen. De flessen werden afgesloten met een dop met teflon inlage, vervolgens werden de flessen goed geschud en gezwenkt met de hand, zodat al de grond goed bevochtigd werd en de grond en het water met elkaar in beweging kwamen, 80 mL dichloormethaan werd toegevoegd en de fles werd gewogen. De flessen werden goed met de hand geschud en op een schudapparaat geplaatst. De flessen werden, gedurende een uur, geschud bij ca. 175 bewegingen per minuut. Na het schudden werd een deel van de slurry overgebracht in een centrifugebuis en gecentrifugeerd gedurende 15 minuten bij 2500 min<sup>-1</sup>. Er werd zoveel mogelijk van de onderste (dichloormethaan) laag afgetapt en overgebracht in een 25 mL buis of een grotere buis. De buis werd goed afgesloten met een stop. Afhankelijk van de verwachte concentratie werd het extract voor de analyse van chloorprofam en 3-CA

---

verdund met dichloormethaan. De buizen met het afgetapte dichloormethaan extract werden in de diepvriezer geplaatst. De monsters werden geanalyseerd op de GC-QQQ (zie paragraaf 2.8).

De grond werd geanalyseerd zoals beschreven in paragraaf 2.8. Na 2, 4, 8, 14, 21, 31, 50 en 98 dagen werden steeds twee flessen met grond geëxtraheerd. Van de waterverzadigde tarragrond werden na 162 dagen nog drie flessen geëxtraheerd. In omzettingstudies worden bepalingen later dan 120 dagen na toediening niet aanbevolen omdat de microbiële activiteit dan waarschijnlijk is afgenomen. Bij waterverzadigde gronden is dit criterium minder streng. Bij alle handelingen werd de grond zo min mogelijk blootgesteld aan de lucht. Extracten van verschillende extractietijdstippen werden soms opgespaard door ze in te vriezen om op een later tijdstip te analyseren.

In de waterverzadigde monsters werden de redoxpotentiaal en de pH gemeten. De redoxelektrode werd in het midden van de fles ca. één cm in de grond gestoken. Iedere minuut werd de waarde (in mV) afgelezen totdat de redoxpotentiaal niet meer dan 10 mV eenheden per minuut veranderde. Uit redoxmetingen van de eerste bemonsteringsdagen ( $t=0$ ,  $t=2$ ,  $t=4$  en  $t=8$  d) bleek dat na 10 minuten de redoxpotentiaal niet meer dan 10 mV per minuut veranderde, en kon de redoxpotentiaal na 10 minuten afgelezen worden. De pH elektrode werd hierna in de grond geplaatst en de pH werd gemeten.

## 2.5.2 Bepaling van omzettingssnelheden

Uit de resultaten van de omzettingstudies werden de DegT50 van chloorprofam en van 3-CA per grond bepaald met het fitprogramma KinGUI (versie 2.2011.811.11535). De FOCUS-richtlijnen (FOCUS, 2006) op het gebied van interpretatie van omzettingsskinetiek zijn gevolgd bij het fitten. Bij het fitten is geen weging van punten toegepast. De massa's chloorprofam en 3-CA werden omgerekend naar hoeveelheid stof (mol) door de massa te delen door de molmassa. De kwaliteit van de fit werd beoordeeld door visueel te toetsen of de fit en de verdeling van de residuen er plausibel uitzagen (de verdeling van de residuen is een plot van de verschillen tussen gemeten en berekende waarden). Verder werd deze kwaliteit beoordeeld via de waarde van  $\chi^2$  voor de fit (bij  $\chi^2 < 15\%$  is de fit acceptabel volgens FOCUS, 2006).

De stappen gevolgd bij het fitten van de DegT50's van chloorprofam en 3-CA zijn:

- (i) fit chloorprofam omzetting; de initiële hoeveelheid en DegT50 van chloorprofam werden gefit op eerste-orde kinetiek (SFO: Single First Order),
- (ii) fit 3-CA vorming en omzetting; de initiële hoeveelheid en DegT50 van chloorprofam zoals gefit bij (i), zijn gebruikt voor de omzetting van chloorprofam. De initiële hoeveelheid en DegT50 van 3-CA werden gefit op basis van SFO. Voor de initiële hoeveelheid en voor de ondergrens van de initiële hoeveelheid werd de hoeveelheid 3-CA gemeten in de doseeroplossing gebruikt. De vormingsfractie van 3-CA werd op 100% gezet.
- (iii) fit chloorprofam omzetting en 3-CA vorming en omzetting; de initiële massa en DegT50-waarden van beide stoffen werden beide gefit. De vormingsfractie van 3-CA was op 100% gezet.

Bij de waterverzadigde tarragrond is nog een extra fit gedaan waarbij ook de vormingsfractie is gefit, omdat het niet bekend is of onder anaerobe omstandigheden de omzetting van chloorprofam in 3-CA 100% is.

## 2.6 Adsorptie van 3-CA

### 2.6.1 Werkwijze

De adsorptie van 3-CA is bepaald aan tarragrond en aan bouwvoormateriaal volgens Alterra standaard werkvoorschrift SWV E2504A gebaseerd op OECD 106. Het principe van de adsorptiestudie is dat aan grond, water met een stof wordt toegevoegd. Uit de concentratie van de stof in het water en het extraheerbaar gehalte uit de grond na evenwichtinstelling is de verdeling over grond en water te berekenen. Door de verdeling bij verschillende concentraties te bepalen kan een adsorptie-isotherm worden bepaald, die kan worden beschreven met de Freundlich-vergelijking.

De stof 3-CA was al kort na toedienen aan grond nog maar gedeeltelijk extraheerbaar, door vorming van gebonden residu (zie paragraaf 2.3). Om effecten van gebonden residu vorming op de verdeling te beperken werd de contacttijd tussen grond en 3-CA verkort tot 15 minuten, de meest optimale benadering gegeven de beoogde toepassing van de resultaten van de experimenten en eigenschappen van de stof, in plaats van de veelal gebruikte contacttijd van 2 - 24 uur<sup>1</sup>. Door de korte contacttijd is de adsorptie minder dicht bij evenwicht. Dus de gebruikte methode leidt tot een onderschatting van de adsorptiecoëfficiënt. Wauchope et al. (2002) geven aan dat benadering van een evenwichtsverdeling in grond over vaste en vloeibare fase plaatsvindt binnen enkele minuten. In eerder werk met sediment suspensies waren atrazin en linuron binnen acht minuten op 90% en 75% van de evenwichtsverdeling, de verdeling na 24 uur (Wauchope en Myers, 1985).

Omdat ook het gehalte 3-CA in de tarragrond moest worden gemeten (vanwege de vorming van gebonden residu dat niet bijdraagt aan het sorptie evenwicht), moesten zowel het water als de grond goed kunnen worden verwerkt na het centrifugeren. Bij rustig centrifugeren bleef de waterlaag nog wat troebel. Er zaten nog kleideeltjes in de waterlaag. Bij maximaal centrifugeren werd de waterlaag helder, maar was de grond niet goed kwantitatief uit de buis te halen omdat het een harde koek was geworden. Daarom werd eerst rustig gecentrifugeerd op 1000 (tarragrond) of 500 (bouwvoorgrond) toeren per minuut. Het bovenstaande (troebele) water werd met een pipet afgezogen. Het afgezogen water werd daarna maximaal gecentrifugeerd, op 2500 toeren, en vervolgens overgegoten in een reageerbuis. In dit water werd de concentratie 3-CA gemeten. Bij het centrifugeren van de troebele oplossing vormde zich een harde pellet op de bodem van de buis. Deze pellet werd toegevoegd aan de centrifugebuis met eerder gecentrifugeerde grond.

Circa 36 g vochtige tarragrond werd afgewogen in een centrifugebuis van 90 mL en hieraan werd ca. 24 mL 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  oplossing toegevoegd. De volume-verhouding grond:water is 1:1 (30 g grond en 30 g water), omdat bij deze verhouding een gelijke verdeling (ongeveer 50% adsorptie) van 3-CA over vaste en vloeibare fase werd verwacht op basis van een voorexperiment. De massa grond en massa water zijn tot drie decimalen nauwkeurig gemeten. De buizen werden op het sorptiewiel bevestigd dat in een incubatiekast met een temperatuur van 10°C stond. De buizen draaiden 18 uur voordat de doseeroplossing 3-CA in 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  werd toegevoegd. Na toedienen van de doseeroplossing werd de buis weer goed afgesloten en werd de buis krachtig met de hand geschud zodat de grond los van de wand kwam en de grond en het water goed in beweging kwamen. Daarna werden de buizen op het rad geplaatst en werden de buizen 15 minuten op het rad geroteerd. Na 15 minuten werden de buizen er afgehaald en werd er vijf minuten bij 1000 toeren  $\text{min}^{-1}$  gecentrifugeerd. Daarna werd zoveel mogelijk water afgetapt en overgebracht in een buis. Het afgetapte water werd 1:1 geëxtraheerd met dichloormethaan. Vervolgens werd er aan de buis met grond evenveel 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  toegevoegd als werd afgetapt. De buis werd weer afgesloten met de stop en er werd krachtig geschud, daarna werd er 30 mL dichloormethaan toegevoegd, krachtig geschud en werden de buizen één uur geschud op het schudapparaat. Na het schudden werden de buizen gecentrifugeerd zoals beschreven in de voorgaande alinea. De dichloormethaan werd afgetapt en overgebracht in een andere buis. Deze extracten werden geanalyseerd.

Bij de bouwvoorgrond werd er ca. 38 g afgewogen en werd er ca. 22 mL 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  toegevoegd. Na doseren van 3-CA oplossing en het draaien op het sorptiewiel werden de buizen 10 min bij 500 toeren  $\text{min}^{-1}$  gecentrifugeerd.

Elk experiment is in triplo uitgevoerd bij vijf concentratieniveaus (circa 0,05 – 0,1 – 0,5 – 1 en 5 mg/L bij evenwichtsinstelling) in het donker bij 10°C (gemiddelde jaarlijkse temperatuur in Nederland). De adsorptie van 3-CA aan glas werd gemeten door 30 mL van de 0,01  $\text{CaCl}_2$  oplossing met de laagste concentratie in triplo mee te laten lopen in het experiment. Er werd een blanco grond meegenomen in het experiment.

<sup>1</sup> OECD106 schrijft voor om de benodigde tijd tot evenwicht te bepalen. Omdat 3-CA snel reageert in grond is dat in dit geval niet mogelijk.

De proef is uitgevoerd in drie ronden, waarbij steeds één van elk concentratieniveau is meegenomen, één blanco grond en één buis met alleen CaCl<sub>2</sub> oplossing (dus bij tarragrond in de eerste ronde de buizen T1, T4, T7, T10, T13 en blanco-1). De buis met de CaCl<sub>2</sub> oplossing is niet in het sorptiewiel gezet. Per ronde is ook de concentratie in de doseeroplossing gemeten.

De concentratie in de doseeroplossing is gecontroleerd door simultaan in ieder van de drie ronden een dosering te doen in 10 ml water. Hieruit is de gemiddelde massa die werd toegediend berekend. In het tarragrond-experiment op 25 september 2013 waren de massa's respectievelijk 0,00451 ± 0,000088; 0,00832 ± 0,00026; 0,0458 ± 0,0011; 0,0818 ± 0,0046 en 0,420 ± 0,011 mg. In het bouwvoor experiment op 1 oktober 2013 waren de massa's respectievelijk 0,00483 ± 0,00017; 0,0101 ± 0,00024; 0,0495 ± 0,00061; 0,0757 ± 0,0012 en 0,562 ± 0,017 mg. Deze massa's komen goed overeen met de gewenste doseringen.

In de experimenten was de controle met alleen de 0,01 M CaCl<sub>2</sub> oplossing na evenwichtinstelling niet overgegoten in een andere buis. De controle had als doel adsorptie van 3-CA aan glas te bepalen. Door de buis te extraheren waarin ook de evenwichtinstelling heeft plaatsgevonden, werd ook eventueel aan de glaswand geadsorbeerd 3-CA mee-geëxtraheerd. Er kan dus niet worden vastgesteld of 3-CA in de proef adsorbeerde aan de glaswand. Deze test is van belang om te corrigeren bij stoffen die sterk aan glas adsorberen, zoals bijvoorbeeld paraquat. De grond in de buizen met grond heeft een oppervlak van tientallen m<sup>2</sup> gedeeltelijk bestaande uit silicaten. Op voorhand wordt een verwaarloosbare sorptie aan glas verwacht.

De recovery van de buizen met CaCl<sub>2</sub> en de laagste concentratie 3-CA was 60, 60 en 79% in het tarragrond-experiment en 77, 77 en 84% in het bouwvoorgrond-experiment. De buizen in beide proeven (tarragrond en bouwvoorgrond) hebben per buis tussen 42 en 63 minuten gestaan vóór de extractie. Er is geen correlatie tussen de sta-tijd en de recovery. Alle adsorptie-experimenten zijn uitgevoerd met nieuwe glazen buizen die niet zijn behandeld. Mogelijk had het nieuwe glas een lading waardoor 3-CA aan het glas bond, en niet meer geëxtraheerd kon worden. Een andere mogelijkheid is dat het nieuwe glas een reactief oppervlak had waardoor 3-CA werd afgebroken.

## 2.6.2 Bepaling van adsorptiecoëfficiënten

Om rekening te houden met de hoeveelheid 3-CA die in de vloeistoffase zit van grond die is geëxtraheerd, werd eerst het gehalte geadsorbeerd aan grond berekend met:

$$X = \frac{m - Vc}{M} \quad (1)$$

waarbij:

- $X$  = gehalte geadsorbeerde 3-CA (mg kg<sup>-1</sup>)
- $m$  = gehalte gemeten in vochtige grond (mg)
- $V$  = volume vloeibare fase in vochtige grond (L)
- $c$  = concentratie 3-CA in vloeibare fase (mg L<sup>-1</sup>)
- $M$  = massa droge grond (kg)

Met de concentratie in water en de gehalten in grond werden de Freundlich sorptie parameters bepaald in de vergelijking voor de Freundlich adsorptie-isotherm:

$$X = K_f c_{ref} \left( \frac{c}{c_{ref}} \right)^N \quad (2)$$

waarbij:

- $K_f$  = Freundlich sorptiecoëfficiënt (L kg<sup>-1</sup>)
- $c_{ref}$  = referentiewaarde van  $c$  (mg L<sup>-1</sup>)
- $N$  = Freundlich exponent (-)

De parameters  $K_f$  en  $N$  zijn berekend uit de meetgegevens via lineaire regressie na logaritmische transformatie. Als referentiewaarde voor  $c$  is  $1 \text{ mg L}^{-1}$  gebruikt, omdat dit de voorgeschreven waarde is.

De adsorptiecoëfficiënt van 3-CA op basis van organisch-stofgehalte werd berekend met:

$$K_{om} = \frac{K_f}{OM} \quad (3)$$

waarbij:

$K_{om}$  = adsorptiecoëfficiënt op basis van het organisch-stofgehalte ( $\text{L kg}^{-1}$ )

$OM$  = organisch-stofgehalte ( $\text{g g}^{-1}$ )

## 2.7 Uitloging van chloorprofam en 3-CA

### 2.7.1 Werkwijze

De uitloging van chloorprofam en 3-CA uit belaste tarragrond werd getest bij onverzadigde en bij waterverzadigde omstandigheden. Beide testen zijn in tweevoud uitgevoerd.

Een kolom van 40 cm lengte en interne diameter (ID) 4,3 cm gevuld over 30 cm lengte met belaste grond (vochtgehalte 2,5%) werd doorgespoeld met een 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  oplossing. Aan het eind van de proef werden de grond in de kolom en het percolatiewater geëxtraheerd en geanalyseerd op chloorprofam en 3-CA.

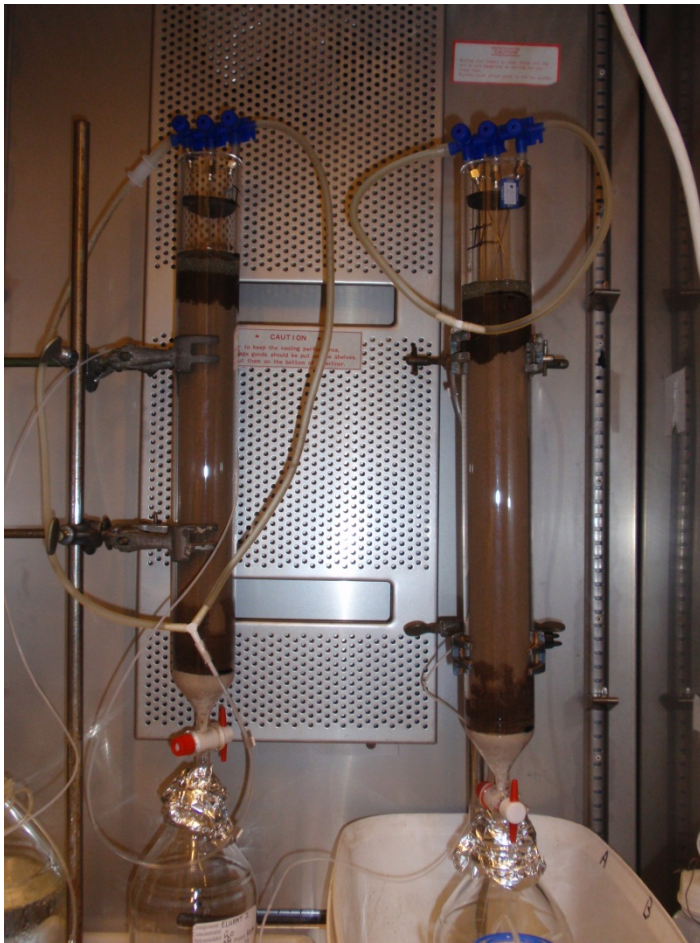
De kolom werd van onder naar boven gevuld met glaswol, fijn zand (circa 2 cm), de belaste tarragrond (30 cm) en glaspapels (circa 1 cm). De glaswol en het fijne zand fungeerden als een filter, om te voorkomen dat de tarragrond uit de kolom spoelde. De grond werd langzaam in de enigszins schuin gehouden kolom gegoten zonder tussentijds te stoppen. Tegelijkertijd werd rustig met een vlakke hand op de buitenkant van de kolom geklopt om een homogene en compacte grondmassa in de kolom te verkrijgen. De glaspapels bovenop de grond bevorderden een gelijkmatige verdeling van het toegediende water over de bovenkant van de kolom. De kolommen werden geplaatst in een incubatiekast (zie figuur 2.3) waarvan de temperatuur was ingesteld op  $10^\circ\text{C}$ .

Bij de onverzadigde kolommen werd vóór de start van de proef met een pomp zoveel  $\text{CaCl}_2$  oplossing (circa 10 mL) op de glaspapels gegoten dat de bovenste cm van de grond helemaal was bevochtigd, om preferent transport te voorkomen. Bij de waterverzadigde kolommen is vier dagen voor start van de uitloging de grond in de kolom waterverzadigd gemaakt en zo gehouden, om een situatie te creëren die vergelijkbaar was met permanent waterverzadigde omstandigheden in het veld. De waterverzadigde kolommen hadden tijdens de percolatie-fase meer dan 5 cm  $\text{CaCl}_2$  oplossing op de grond staan.

Bij de waterverzadigde kolommen werd het uitstromende percolaat via een siliconen slang (75 cm) geleid die met een lus langs een punt van 1 à 2 cm boven de bovenkant van de grond in de kolom lag (om ervoor te zorgen dat de grond verzadigd bleef). De adsorptie van chloorprofam en 3-CA aan de siliconenslang is getest in tweevoud door 4 cm slang in kleine stukjes te knippen van enkele millimeters dikte, zowel dwars als in lengterichting. Er werd 10,85 en 10,54 g 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  oplossing toegevoegd waardoor de stukjes slang helemaal werden bedekt. Vervolgens is 500 ng chloorprofam en 500 ng 3-CA gespiked door 25  $\mu\text{L}$  van 20 mg/L oplossingen toe te voegen. De buis werd even geschud. Na één dag werd 5 ml van de  $\text{CaCl}_2$  oplossing geëxtraheerd met 5 mL dichloormethaan. Op basis van de gemeten concentraties waren de recoveries van chloorprofam 4 en 10%, en van 3-CA 31 en 40%. De snijoppervlakken zijn mogelijk zeer reactief en zouden verantwoordelijk kunnen zijn geweest voor de lage recovery door binding of reactie. Op grond van deze test kan niet worden uitgesloten dat er in het chloorprofam en 3-CA in het uitgeloopte water bij de kolommen met waterverzadigde tarragrond zijn geadsorbeerd aan de siliconenslang.



De kolom werd van bovenaf gepercoleerd met 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  oplossing. De oplossing werd met een slangenpomp via drie injectienaalden op de glasparels gedruppeld. Minimaal 400 mm 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  oplossing was door de kolom gestroomd in een periode van twee dagen (onverzadigd), vier en zes dagen (waterverzadigd).



**Figuur 2.3** Kolommen I en II opgesteld in de incubatiekast. De tarragrond in de kolommen wordt bevochtigd.

De gepercoleerde fractie werd in een fles opgevangen in twee opeenvolgende fracties. De fles met percolaat werd goed geschud en het percolaat werd opgesplitst in twee delen. De massa percolaat werd bepaald en er werd ongeveer een gelijk volume dichloormethaan toegevoegd. De fles werd goed afgesloten en er werd krachtig met de hand geschud voordat de fles op de schudmachine werd gelegd (gedurende één uur, ca. 175 bewegingen per minuut). De flessen werden op tafel gezet om de scheiding te krijgen tussen de water- en dichloormethaan laag. Er werd een deelmonster uit de dichloormethaan laag gehaald voor analyse van chloorprofam en 3-CA. De concentraties chloorprofam en 3-CA in het extract werden gemeten zoals beschreven in 2.8.

Aan het eind van het kolomexperiment werd de tarragrond uit de kolom geduwd door lucht door het kraantje de kolom in te sturen. De kolom werd opgedeeld in twee lagen van 15 cm. De tarragrond werd in een plastic zak gestopt. De zak met grond werd gewogen en daarna goed geschud. Ongeveer 80 gram vochtige tarragrond uit de zak werd overgebracht in een fles. Hieraan werd ca. 30 g Milli-Q water en ca. 40 mL dichloormethaan toegevoegd. Zie voor de verdere beschrijving van de extractie paragraaf 2.5.1. In elk van de twee delen werden de gehalten chloorprofam en 3-CA gemeten zoals beschreven in 2.8. Uit de zak met gemengde grond werd in tweevoud een deelmonster genomen voor de bepaling van het vochtgehalte van de tarragrond.



---

### 2.7.2 Bepaling van de uitloogfractie

De uitgelooide fractie chloorprofam en 3-CA is berekend met:

$$U = \frac{\sum V_i c_i}{m_0} \quad (4)$$

$i$  = index percolaatfractie (-)

$U$  = uitgelooide fractie chloorprofam of 3-CA (-)

$V_i$  = volume percolaatfractie  $i$  (L)

$c_i$  = concentratie chloorprofam of 3-CA in percolaatfractie  $i$  (mg L<sup>-1</sup>)

$m_0$  = massa chloorprofam of 3-CA in grond in kolom (mg)

## 2.8 Analyse van chloorprofam en 3-CA

De dichloormethaan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) extracten werden geanalyseerd met een GC-QQQ bestaande uit een oven (7890A GC-systeem US 12161033), een autosampler (7693 Autosampler) en een MS (7000 GC/MS Triple Quad). Heliumgas werd gebruikt als drager. De totale runtijd is 17,75 minuten. Het injectievolume was 25 µL. Chloorprofam en 3-chlooraniline (3-CA) werden samen met een interne standaard, 3,4-dichlooraniline, tegelijk geanalyseerd.

In bijlage 3 zijn details gegeven van de methode, een voorbeeld van een ijklijn en enkele voorbeelden van chromatogrammen.

De Limit Of Detection (LOD) of detectiegrens, en de Limit Of Quantification (LOQ) of bepalingsgrens van chloorprofam en van 3-CA in het dichloormethaan extract zijn:

chloorprofam LOD: 0,44 µg/L, LOQ: 1,31 µg/L,

3-CA LOD: 0,1 µg/L, LOQ: 0,3 µg/L.

---

## 3 Resultaten en discussie

### 3.1 Omzetting van chloorprofam en 3-CA

#### 3.1.1 Incubatie experiment

De massa chloorprofam gemeten in grond op de verschillende extractietijdstippen wordt voor de drie gronden gegeven in tabel 3. Tevens worden de recoveries gegeven. Deze zijn berekend ten opzichte van de dosering van 0,6020 mg (2,82  $\mu$ mol).

In tarragrond kwam de massa chloorprofam direct na toediening goed overeen met de toegediende massa; de recovery was gemiddeld 106%. De recovery drie uur na toediening was iets lager, maar vergelijkbaar met de recovery in de direct geëxtraheerde grond: 103%. Na 14 dagen werd nog 0,6% van de toegediende hoeveelheid chloorprofam aangetroffen. In de periode daarna varieerde het teruggevonden gehalte tussen 0,2 en 0,6%. Na 98 dagen werd in de tarragrond nog 0,3% van de dosering aangetroffen.

In bouwvoorgrond kwam de massa chloorprofam direct na toediening goed overeen met de toegediende massa; de recovery was gemiddeld 91%. De recovery drie uur na toediening was iets lager, maar vergelijkbaar met de recovery in de direct geëxtraheerde grond: 81%. De massa chloorprofam nam gelijkmatig af. Na 98 dagen werd nog 2% van de toegevoegde hoeveelheid aangetroffen.

In waterverzadigde tarragrond kwam de massa chloorprofam direct na toediening goed overeen met de toegediende massa; de recovery was gemiddeld 94%. De recovery twee uur na toediening was duidelijk lager dan direct na toediening, 68%. De massa chloorprofam nam gelijkmatig af. Na 98 dagen werd in de waterverzadigde tarragrond nog 19% aangetroffen, en na 162 dagen nog 0,4% van de toegediende hoeveelheid.

De massa 3-CA gemeten in grond op de verschillende extractietijdstippen wordt voor alle drie de gronden gegeven in tabel 4. Chloorprofam was als geformuleerd product toegediend. Daarin was ook al 0,0073 mg 3-CA aanwezig (0,0572  $\mu$ mol).

In tarragrond was de massa 3-CA op het eerste tijdstip (0,01 d) 2,8 en 4,5 maal de massa toegediend met de chloorprofam-formulering. Daarna, na 0,125 d en na twee dagen is de massa groter of van gelijke orde van grootte als de initiële massa. Na vier dagen was de massa de helft van de massa van voorgaande tijdstippen. Na acht dagen was de massa nog 0,0019 mg, en op de tijdstippen daarna tussen 0,006 en 0,0014 mg.

In 0,01 d contacttijd (15 minuten) tussen chloorprofam en tarragrond lijkt al vorming van 3-CA te hebben plaatsgevonden. Door de vorming van 3-CA uit chloorprofam is de massa 3-CA daarna nog enigszins gelijk gebleven of toegenomen. De afname van 3-CA massa is waarschijnlijk vooral het gevolg van de vorming van gebonden residu. De vertraging in afname vanaf acht dagen is mogelijk toe te schrijven aan beperkte beschikbaarheid van 3-CA voor omzetting.

In bouwvoorgrond was de massa 3-CA op het eerste tijdstip (0,01 d) 6,9 en 8,0 maal de massa toegediend met de chloorprofam formulering. Daarna, tot vier dagen was de massa groter of van gelijke orde van grootte als de massa op het eerste tijdstip (met uitzondering van B5, 4 d). Vanaf dan neemt de massa gelijkmatig af. Na 50 dagen en op 98 dagen is de massa 0,0018 en 0,0019 mg.

Tabel 3

*Massa chloorprofam en recovery van chloorprofam in tarragrond, bouwvoorgrond en waterverzadigde tarragrond als functie van de tijd in de omzettingstudies. De recovery is gebaseerd op de chloorprofam dosis van 0,6020 mg.*

| Dagen na dosering | Code | Massa in tarragrond | Recovery in tarragrond | Code | Massa in bouwvoorgrond | Recovery in bouwvoorgrond | Code | Massa in waterverzadigde tarragrond | Recovery in waterverzadigde tarragrond |
|-------------------|------|---------------------|------------------------|------|------------------------|---------------------------|------|-------------------------------------|----------------------------------------|
| (d)               |      | (mg)                | (%)                    |      | (mg)                   | (%)                       |      | (mg)                                | (%)                                    |
| 0,01              | A1   | 0,6343              | 105,36                 | B1   | 0,5714                 | 94,91                     | C5   | 0,5698                              | 94,65                                  |
| 0,01              | A2   | 0,6439              | 106,96                 | B2   | 0,5186                 | 86,15                     | C12  | 0,5607                              | 93,14                                  |
| 0,125/0,083*      | A30  | 0,6185              | 102,74                 | B26  | 0,4895                 | 81,32                     | C13  | 0,4111                              | 68,29                                  |
| 2                 | A11  | 0,5810              | 96,52                  | B20  | 0,4013                 | 66,67                     | C3   | 0,4431                              | 73,60                                  |
| 2                 | A22  | 0,5829              | 96,82                  | B25  | 0,4817                 | 80,01                     | C14  | 0,5449                              | 90,52                                  |
| 4                 | A7   | 0,3384              | 56,21                  | B5   | 0,4765                 | 79,15                     | C2   | 0,4991                              | 82,91                                  |
| 4                 | A17  | 0,3336              | 55,42                  | B28  | 0,4436                 | 73,69                     | C26  | 0,5085                              | 84,46                                  |
| 8                 | A21  | 0,0241              | 4,00                   | B4   | 0,3981                 | 66,13                     | C16  | 0,5232                              | 86,91                                  |
| 8                 | A25  | 0,0228              | 3,79                   | B7   | 0,3660                 | 60,80                     | C24  | **                                  | -                                      |
| 14                | A26  | 0,0036              | 0,59                   | B9   | 0,2396                 | 39,80                     | C22  | 0,4511                              | 74,94                                  |
| 14                | A29  | 0,0038              | 0,63                   | B22  | 0,2152                 | 35,75                     | C28  | 0,4789                              | 79,55                                  |
| 21                | A16  | 0,0026              | 0,43                   | B8   | 0,1022                 | 16,98                     | C10  | 0,2948                              | 48,96                                  |
| 21                | A28  | 0,0024              | 0,40                   | B15  | 0,1114                 | 18,50                     | C30  | 0,4477                              | 74,37                                  |
| 31                | A10  | 0,0037              | 0,62                   | B21  | 0,0718                 | 11,93                     | C9   | 0,3866                              | 64,22                                  |
| 31                | A15  | 0,0022              | 0,37                   | B24  | 0,0597                 | 9,92                      | C15  | 0,2123                              | 35,27                                  |
| 50                | A4   | 0,0016              | 0,27                   | B6   | 0,0173                 | 2,87                      | C1   | 0,0631                              | 10,48                                  |
| 50                | A18  | 0,0011              | 0,18                   | B12  | 0,0229                 | 3,81                      | C20  | 0,2459                              | 40,84                                  |
| 98                | A19  | 0,0021              | 0,35                   | B10  | 0,0125                 | 2,08                      | C11  | 0,0693                              | 11,55                                  |
| 98                | A23  | 0,0019              | 0,32                   | B29  | 0,0149                 | 2,48                      | C25  | 0,1586                              | 26,33                                  |
| 162               | -    | -                   | -                      | -    | -                      | -                         | C18  | 0,0025                              | 0,42                                   |
| 162               | -    | -                   | -                      | -    | -                      | -                         | C27  | 0,0021                              | 0,35                                   |
| 162               | -    | -                   | -                      | -    | -                      | -                         | C29  | 0,0034                              | 0,56                                   |

- Tarragrond en bouwvoorgrond op 0,125 dag na dosering en waterverzadigde tarragrond op 0,083 dag na dosering. \*\*monster verloren gegaan.

In 0,01 d contacttijd (15 minuten) tussen chloorprofam en bouwvoorgrond lijkt al vorming van 3-CA te hebben plaatsgevonden. Door de vorming van 3-CA uit chloorprofam is de massa 3-CA tot 4 dagen na toediening nog enigszins gelijk gebleven of toegenomen. De afname van 3-CA massa is waarschijnlijk vooral het gevolg van de vorming van gebonden residu. De vertraging in afname vanaf 50 dagen is mogelijk toe te schrijven aan beperkte beschikbaarheid van 3-CA voor omzetting.

In waterverzadigde tarragrond was de massa 3-CA op het eerste tijdstip (0,01 d) 8,3 en 10,2 maal de massa toegediend met de chloorprofam-formulering. Daarna, tot en met 31 dagen na toediening varieert de massa tussen de initiële massa en 49% ervan (van gemiddelde van twee initiële massa's). De massa op de tijdstippen daarna was lager. Na 168 dagen was de massa in de flessen circa 1/10 van de massa aangetroffen op het eerste tijdstip.

In Appendix 3 worden de redoxpotential, pH en waarnemingen van de waterverzadigde tarragrond in de incubatiestudie gegeven. Op 0,01 en 0,085 d was in twee van de drie flessen de redoxpotential hoger dan +200 mV, veel hoger dan de redoxpotentialen in de rest van de studie. Waarschijnlijk waren de hogere waarden het gevolg van de toediening; de fles was net open geweest en om chloorprofam goed te verdelen door de grond was met de naald van de spuit door de grond bewogen. Na twee uur was de redoxpotential al weer sterk gedaald in het enkelvoudige monster. Tot dag 98 weken op twee tijdstippen de redoxpotentialen af in twee monsters; C1 op dag 50 en C11 op dag 98. Deze waren meer dan 150 mV hoger dan de hoogste waarde van de overige monsters (-112 mV in C25 op dag 98). De redoxpotentialen op dag 168 waren alle drie hoog ten opzichte van de voorafgaande periode. De chloorprofam en 3-CA metingen van deze monsters (C1, C11, C18, C27 en C29) worden vanwege de afwijkende redoxpotential niet betrouwbaar geacht, en zijn daarom niet gebruikt bij het fitten van de omzettingssnelheden (paragraaf 3.1.2).

In 0,01 d contacttijd (15 minuten) tussen chloorprofam en waterverzadigde tarra lijkt al vorming van 3-CA te hebben plaatsgevonden. Door de vorming van 3-CA uit chloorprofam is de massa 3-CA tot 31 dagen na toediening nog enigszins gelijk gebleven of toegenomen. De afname van 3-CA massa is waarschijnlijk vooral het gevolg van de vorming van gebonden residu. De afname in massa 3-CA vanaf 50 dagen is mogelijk het gevolg van minder vorming van 3-CA uit chloorprofam door afname van de massa chloorprofam in het systeem.

Bij de drie gronden zijn de gemeten gehalten 3-CA gedurende de gehele periode lager dan de gehalten chloorprofam. De afname van 3-CA is vermoedelijk toe te schrijven aan vorming van gebonden residu. Dit proces domineert boven de omzetting door micro-organismen.

**Tabel 4**

*Massa 3-CA in tarragrond, bouwvoorgrond en waterverzadigde tarragrond als functie van de tijd in de omzettingsstudies.*

| Dagen na dosering<br>(d) | Code | Massa in tarragrond<br>(mg) | Code | Massa in bouwvoorgrond<br>(mg) | Code | Massa in waterverzadigde tarragrond<br>(mg) |
|--------------------------|------|-----------------------------|------|--------------------------------|------|---------------------------------------------|
| 0,01                     | A1   | 0,0327                      | B1   | 0,0587                         | C5   | 0,0606                                      |
| 0,01                     | A2   | 0,0205                      | B2   | 0,0504                         | C12  | 0,0746                                      |
| 0,125/0,083*             | A30  | 0,0364                      | B26  | 0,0415                         | C13  | 0,0434                                      |
| 2                        | A11  | 0,0283                      | B20  | 0,0559                         | C3   | 0,0359                                      |
| 2                        | A22  | 0,0414                      | B25  | 0,0953                         | C14  | 0,0661                                      |
| 4                        | A7   | 0,0197                      | B5   | 0,0291                         | C2   | 0,0418                                      |
| 4                        | A17  | 0,0165                      | B28  | 0,0631                         | C26  | 0,0590                                      |
| 8                        | A21  | 0,0019                      | B4   | 0,0374                         | C16  | 0,0498                                      |
| 8                        | A25  | 0,0019                      | B7   | 0,0258                         | C24  | 0,0622                                      |
| 14                       | A26  | 0,0010                      | B9   | 0,0242                         | C22  | 0,0500                                      |
| 14                       | A29  | 0,0014                      | B22  | 0,0277                         | C28  | 0,0571                                      |
| 21                       | A16  | 0,0008                      | B8   | 0,0082                         | C10  | 0,0328                                      |
| 21                       | A28  | 0,0008                      | B15  | 0,0167                         | C30  | 0,0513                                      |
| 31                       | A10  | 0,0010                      | B21  | 0,0047                         | C9   | 0,0472                                      |
| 31                       | A15  | 0,0009                      | B24  | 0,0089                         | C15  | 0,0330                                      |
| 50                       | A4   | 0,0006                      | B6   | 0,0019                         | C1   | 0,0103                                      |
| 50                       | A18  | 0,0006                      | B12  | 0,0018                         | C20  | 0,0285                                      |
| 98                       | A19  | 0,0013                      | B10  | 0,0018                         | C11  | 0,0241                                      |
| 98                       | A23  | 0,0008                      | B29  | 0,0019                         | C25  | 0,0277                                      |
| 162                      | -    | -                           | -    | -                              | C18  | 0,0090                                      |
| 162                      | -    | -                           | -    | -                              | C27  | 0,0076                                      |
| 162                      | -    | -                           | -    | -                              | C29  | 0,0094                                      |

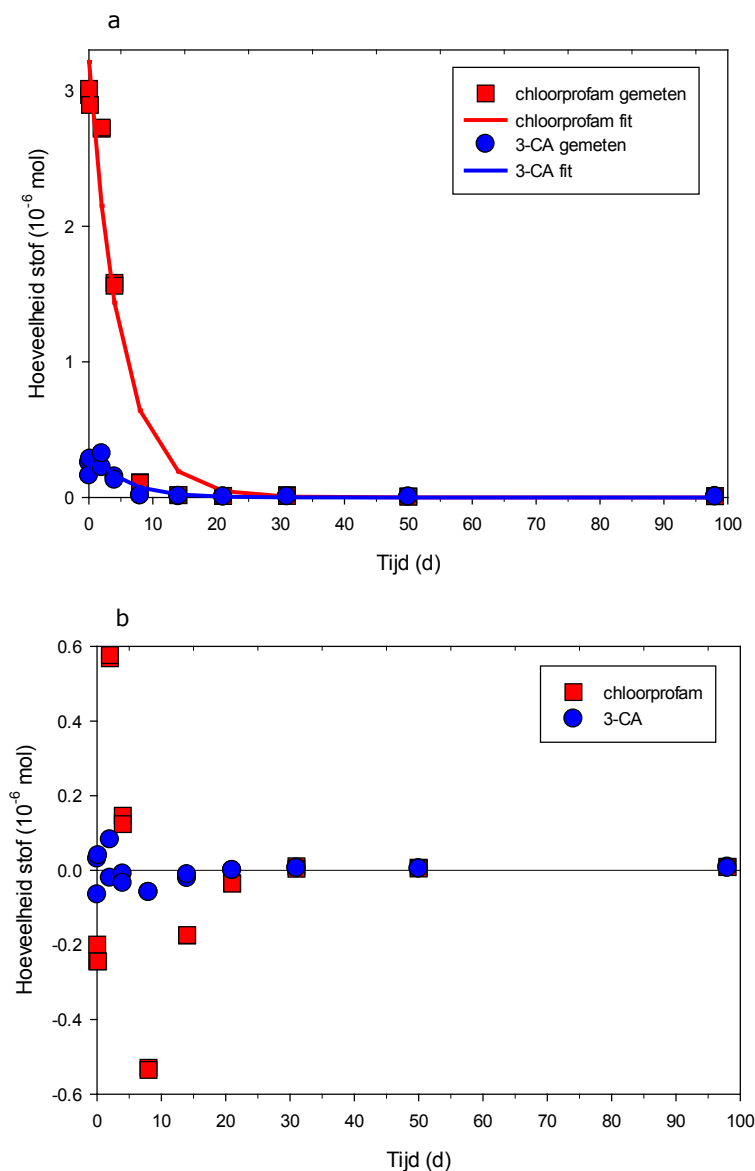
\*waterverzadigde tarragrond op 0,083 dag na dosering.

### 3.1.2 DegT50's van chloorprofam en 3-CA

De resultaten van de omzettingsstudies zoals beschreven in paragraaf 3.1.1. zijn gebruikt om de omzettingssnelheden van chloorprofam en 3-CA te bepalen met het fitprogramma KingGUI. De rapporten van het fitprogramma zijn gegeven in bijlage 5.

#### *Tarragrond*

De metingen van chloorprofam en van 3-CA in tarragrond zijn uitgezet in figuur 3.1a. De gefitte curves van stap (iii) zijn weergegeven in deze figuur. In figuur 3.1b zijn de residuen (verschil tussen berekende en gemeten waarden) uitgezet.



**Figuur 3.1** Gemeten en gefitte hoeveelheden van chloorprofam en 3-CA in tarragrond als functie van de tijd; a. de gemeten hoeveelheden en gefitte curve met DegT50 chloorprofam van 3,4 d en DegT50 van 3-CA van 0,35 d, en b. residuen van gefitte curven.

De afname van chloorprofam in tarragrond is gefit met een initiële hoeveelheid stof van 3,21  $\mu\text{mol}$  en DegT50 van 3,4 d, met een  $\chi^2$  som van 23,6% en  $r^2$  van 0,957 (zie bijlage 5, figuur E1). In de figuren 3.1a en 3.1b is te zien dat de meetpunten na twee en vier dagen boven de gefitte curve liggen en de meetpunten op 8, 15 en 21 dagen eronder. De afname tot dag 4 was trager, en na dag 4 sneller. Mogelijk dat de initieel tragere omzetting het gevolg was van voorincubatie en starten met een temperatuur van 10°C (zie paragraaf 2.5.1).

De hoeveelheden stof van 3-CA in tarragrond zijn daarna gefit met een initiële hoeveelheid stof en ook ondergrens van 0,057  $\mu\text{mol}$  (0,0073 mg). Deze fit gaf een DegT50 van 0,35 d en een initiële hoeveelheid van 0,23  $\mu\text{mol}$ , met een  $\chi^2$  som van 24,9% en  $r^2$  van 0,904. In de eerste metingen na de toediening is er al meer 3-CA aanwezig dan aanwezig in de toegediende formulering.

Als laatste stap zijn de hoeveelheden stof van chloorprofam en 3-CA gefit, met alleen de vormingsfractie van 3-CA gefixeerd op 1. De gefitte waarden voor initiële hoeveelheden stof en DegT50's waren gelijk aan de eerder gefitte waarden, met alleen een klein verschil in de initiële

---

hoeveelheid stof van chloorprofam, die was 3,21  $\mu\text{mol}$ . De  $\chi^2$  som is 34,3% en  $r^2$  is 0,959. De resultaten van deze fit zijn uitgezet in figuur 3.1.

De fits van chloorprofam en 3-CA zien er plausibel uit, en de residuen vertonen geen systematische afwijkingen. De gefitte waarde van de initiële hoeveelheid van 3-CA is vier maal de hoeveelheid in de formulering. De snelle toename van 3-CA uit de metingen is niet gefit. De fit van chloorprofam en 3-CA tegelijk met alleen de vormingsfractie vastgezet op 1 geeft DegT50 chloorprofam van 3,4 d en voor 3-CA van 0,35 d. Dit resultaat komt overeen met de andere fits.

#### *Bouwvoorgrond*

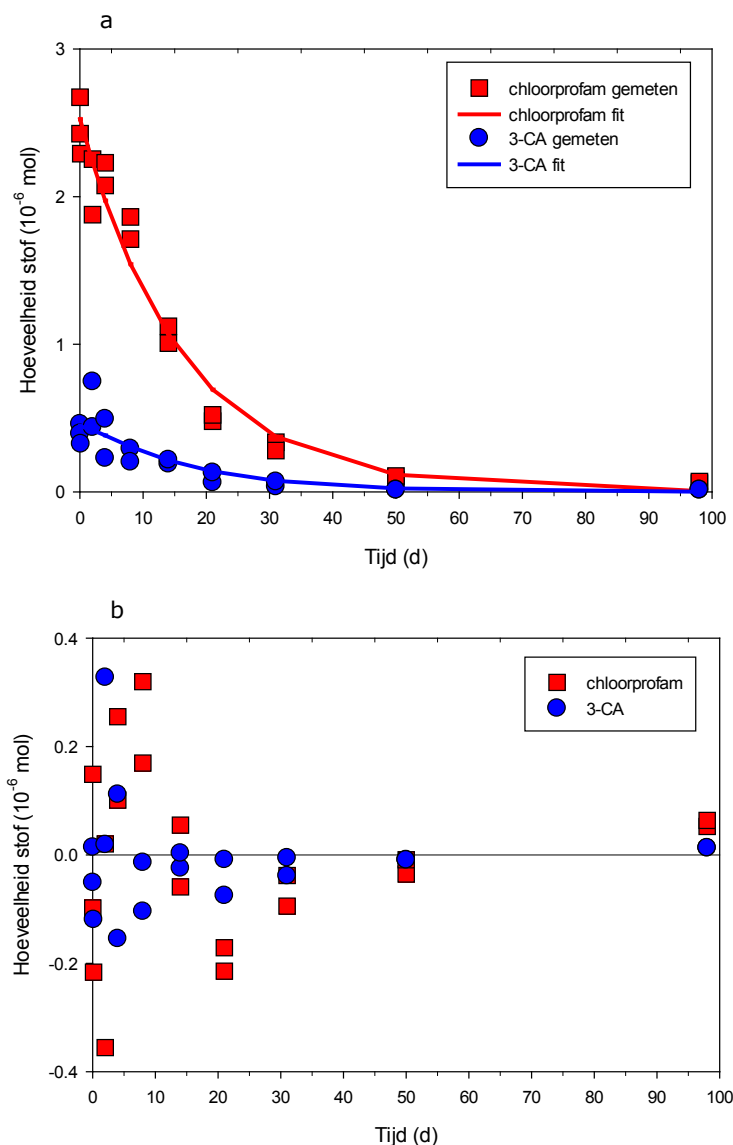
De metingen van chloorprofam en van 3-CA in tarragrond zijn uitgezet in figuur 3.2a. De gefitte curves zijn weergegeven in deze figuur. In figuur 3.2b zijn de residuen (verschil tussen berekende en gemeten waarden) uitgezet.

De fit voor de afname van chloorprofam in bouwvoorgrond geeft een DegT50 van 11,2 d, een initiële hoeveelheid stof van 2,53  $\mu\text{mol}$ , met een  $\chi^2$  som van 9,1% en  $r^2$  van 0,969. In de figuren 3.2a en 3.2b is te zien dat de meetpunten tot dag 15 boven de gefitte curve liggen en de meetpunten daarna tot en met 50 dagen eronder. Mogelijk dat de initieel tragere omzetting het gevolg was van voorincubatie en starten met een temperatuur van 10°C (zie paragraaf 2.5.1). In figuur 3.2b is te zien dat de startwaarde van de gefitte curve binnen de gemeten hoeveelheid stof ligt. Volgens de gefitte curve zou op dag 98 geen chloorprofam meer aanwezig zijn, terwijl er nog wel chloorprofam is aangetroffen.

De hoeveelheden stof van 3-CA in bouwvoorgrond zijn daarna gefit met een initiële hoeveelheid stof en ook ondergrens van  $0,057 \cdot 10^{-6}$  mol. Deze fit gaf een DegT50 van 1,9 d en een initiële hoeveelheid van 0,45  $\mu\text{mol}$ , met een  $\chi^2$  som van 24,7% en  $r^2$  van 0,766.

Als laatste stap zijn de hoeveelheden stof van chloorprofam en 3-CA gefit, met alleen de vormingsfractie van 3-CA gefixeerd op 1. De gefitte waarden voor initiële hoeveelheden stof zijn en DegT50's waren gelijk aan de eerder gefitte waarden, met alleen een klein verschil in de initiële hoeveelheid stof van chloorprofam, die was 3,52  $\mu\text{mol}$ . De  $\chi^2$  som is 13,4% en  $r^2$  is 0,974. De resultaten van deze fit zijn uitgezet in figuur 3.2.

De fits van chloorprofam en 3-CA zien er plausibel uit en de residuen laten geen systematische afwijkingen zien. De fit van chloorprofam en 3-CA tegelijk met alleen de vormingsfractie vastgezet op 1 geeft dezelfde DegT50 waarden voor chloorprofam en initiële hoeveelheden stof als de eerdere fits.



**Figuur 3.2** Gemeten en gefitte hoeveelheden van chloorprofam en 3-CA in bouwvoorgrond als functie van de tijd; a. gemeten en gefitte curve met DegT50 chloorprofam van 11,2 d, en DegT50 van 3-CA van 1,9 d, en b. residuen van gefitte curven.

#### Waterverzadigde tarragrond

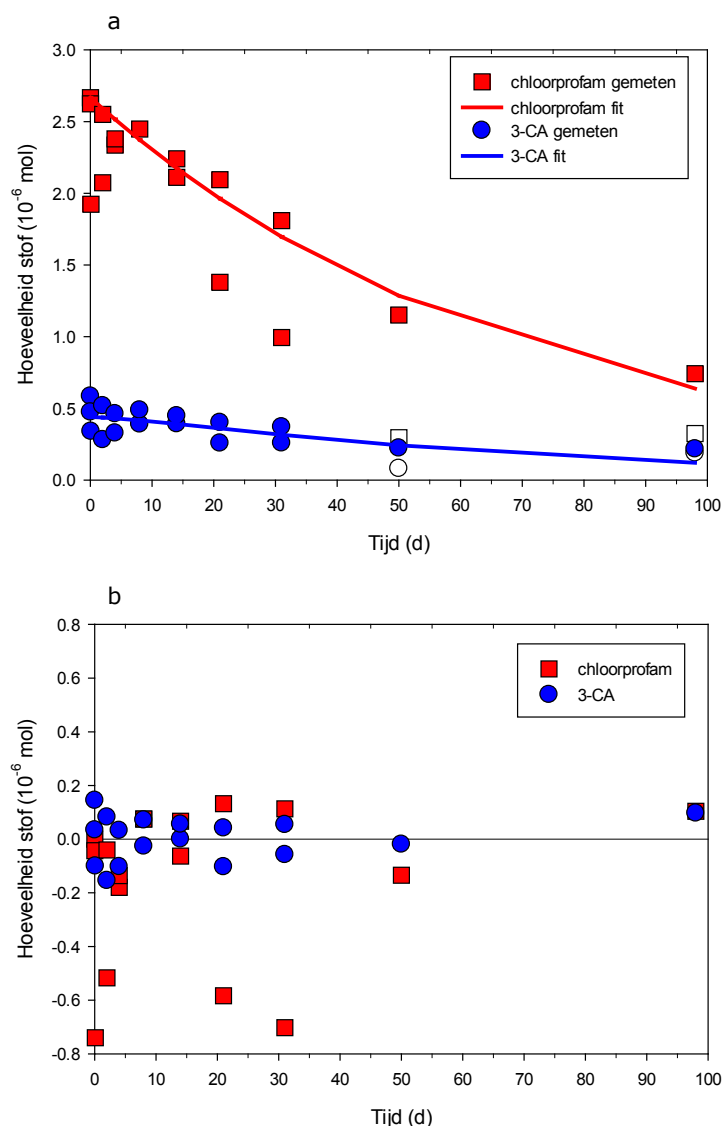
De metingen en gefitte curves van chloorprofam en van 3-CA in tarragrond zijn uitgezet in figuur 3.3a. In figuur 3.3b zijn de residuen (verschil tussen berekende en gemeten waarden) uitgezet.

De fit voor de afname van chloorprofam in waterverzadigde tarragrond geeft een DegT50 van 47,5 d, met een initiële massa van 2,67  $\mu\text{mol}$ , en met een  $\chi^2$  som van 9,9% en  $r^2$  van 0,934. In de figuren 3.3a en 3.3b is te zien dat de meetwaarden rond de gefitte curve liggen. In figuur 3.3b is te zien dat de startwaarde van de gefitte curve binnen de gemeten gehalten ligt.

De gehalten van 3-CA in waterverzadigde tarragrond zijn daarna gefit met een initiële hoeveelheid stof en ook ondergrens van  $0,057 \cdot 10^{-6}$  mol. Deze fit gaf een DegT50 van 8,1 d en een initiële hoeveelheid stof van 0,44  $\mu\text{mol}$ .

Als laatste stap zijn de hoeveelheden stof van chloorprofam en 3-CA gefit, met alleen de vormingsfractie van 3-CA gefixeerd op 1. De gefitte waarden voor initiële hoeveelheden stof zijn 2,48  $\mu\text{mol}$  voor chloorprofam en 0,44  $\mu\text{mol}$  voor 3-CA, voor DegT50's 47,4 voor chloorprofam en 8,0 voor 3-CA. De  $\chi^2$  som is 10,6% en  $r^2$  is 0,948. De resultaten van deze fit zijn uitgezet in figuur 3.3.

Vervolgens is voorgaande fit opnieuw gedaan met ook de vormingsfractie gefit, omdat niet bekend is of onder anaerobe omstandigheden chloorprofam voor 100% wordt omgezet in 3-CA. De gefitte vormingsfractie is 1, en de initiële hoeveelheden stof en DegT50 waarden van chloorprofam en 3-CA zijn gelijk aan de voorgaande fit.



**Figuur 3.3** Gemeten en gefitte hoeveelheden van chloorprofam en 3-CA in waterverzadigde tarragrond als functie van de tijd; a. gemeten en gefitte curve met DegT50 chloorprofam van 47,4 d, en DegT50 van 3-CA van 8,0 d, en b. residuen van gefitte curven.

Er zou sprake kunnen zijn geweest van versnelde omzetting van chloorprofam en 3-CA, als de tarragrond in het verleden al in contact was geweest met chloorprofam door een veldtoepassing van chloorprofam. In de loop van het onderzoek was de analysemethode gevoeliger geworden omdat bij de analyse een groter volume monster werd geïnjecteerd in de GC-QQQ, dan daarvoor. Daardoor bleek dat de onbelaste tarragrond toch al chloorprofam en 3-CA bevatte. Dus de grond was eerder in contact geweest met de stoffen, en kan dus geadapteerd zijn geweest voor de omzetting van de stoffen.

In waterverzadigde tarra nam zowel de massa van chloorprofam als de massa van 3-CA trager af dan in beide andere gronden. De massa 3-CA bleef tot dag 31 van dezelfde ordegrootte en was op de



laatste twee meettijdstippen gehalveerd. Ook in de waterverzadigde grond was de vorming van 3-CA niet te onderscheiden ten opzichte van de 3-CA toegediend op dag 0.

Het is niet bekend of de omzetting van chloorprofam naar 3-CA onder anaerobe omstandigheden ook verloopt met een vormingsfractie van 100%. Daarom is er ook een fit gedaan waarbij ook de vormingsfractie van 3-CA is vrijgelaten. De DegT50 en initiële massa van chloorprofam, en initiële massa van 3-CA uit de eerdere fit zijn hierbij vastgezet zijn niet vastgezet. De fit gaf een vormingsfractie van 0,99 en een DegT50 van chloorprofam van 47,4 d en van 3-CA van 8,0 dagen. Dit resultaat geeft geen aanwijzing dat er onder anaerobe omstandigheden een andere omzettingsroute zou zijn voor chloorprofam, dat wil zeggen andere omzettingsprodukten dan 3-CA worden gevormd.

## 3.2 Adsorptie van 3-CA

### 3.2.1 Adsorptie-experiment

De adsorptie van 3-CA aan tarragrond en aan bouwvoorgrond is bepaald.

#### *Tarragrond*

De 3-CA gehalten in grond en 3-CA concentraties in oplossing worden gegeven in tabel 5. In figuur 3.4 is het gehalte in grond uitgezet als functie van de concentratie in oplossing. De triplo metingen komen goed overeen. De ratio van de verdeling van 3-CA over grond en water neemt af met toenemende concentratie, kenmerkend voor een Freundlich sorptie curve.

De recovery van 3-CA uit de tarragrond voor de monsters T1 tot T15 was 84 tot 113% (tabel 5). Gebonden residu vorming lijkt daarom niet te zijn opgetreden in de contacttijd van 15 minuten. De tarragrond bevatte 0,0039 mg/kg 3-CA (standaarddeviatie 0,0007, n=3). In 30 g tarragrond zit dus circa 0,00014 mg, circa 3% van de toegevoegde massa voor de laagste concentratie. In de blanco's is gemiddeld 0,0040 mg/kg aangetroffen (massa in vloeibare fase + massa in vaste fase).

Tabel 5

*Adsorptie van 3-CA aan tarragrond. Concentraties in oplossing en gehalten in vaste fase.*

| Code       | Totale massa teruggevonden in water plus vaste fase (mg) | Recovery (%) | Concentratie in water (mg/L) | Gehalte in vaste fase (mg/kg) |
|------------|----------------------------------------------------------|--------------|------------------------------|-------------------------------|
| T-1        | 0,0045                                                   | 98,8         | 0,0534                       | 0,0962                        |
| T-2        | 0,0043                                                   | 95,1         | 0,0498                       | 0,0932                        |
| T-3        | 0,0046                                                   | 102,5        | 0,0536                       | 0,1010                        |
| T-4        | 0,0089                                                   | 106,5        | 0,0997                       | 0,1962                        |
| T-5        | 0,0092                                                   | 110,4        | 0,1124                       | 0,1929                        |
| T-6        | 0,0090                                                   | 108,8        | 0,1064                       | 0,1962                        |
| T-7        | 0,0389                                                   | 84,8         | 0,6612                       | 0,6385                        |
| T-8        | 0,0415                                                   | 90,7         | 0,5761                       | 0,8109                        |
| T-9        | 0,0382                                                   | 83,3         | 0,5927                       | 0,6888                        |
| T-10       | 0,0761                                                   | 93,0         | 1,0854                       | 1,4851                        |
| T-11       | 0,0806                                                   | 98,5         | 1,1736                       | 1,5158                        |
| T-12       | 0,0819                                                   | 100,1        | 1,2935                       | 1,4430                        |
| T-13       | 0,4115                                                   | 97,9         | 7,8668                       | 5,8914                        |
| T-14       | 0,3968                                                   | 94,4         | 7,7274                       | 5,5428                        |
| T-15       | 0,4121                                                   | 98,0         | 7,8529                       | 6,0744                        |
| T-blanco 1 | -                                                        | -            | 0,0015                       | 0,0033                        |
| T-blanco 2 | -                                                        | -            | 0,0016                       | 0,0021                        |
| T-blanco 3 | -                                                        | -            | 0,0013                       | 0,0022                        |

Omdat de grond al 3-CA bevatte leverde de blanco grond ook een verdeling van 3-CA over de vloeibare en vaste fase. De waarden zijn niet gebruikt voor het fitten van de adsorptie-isotherm. Als 3-CA in de blanco grond een restant is van een hoger gehalte is te verwachten dat minder beschikbaar is, en de verdeling van 3-CA een overschatting van de adsorptie zou geven. Dat is niet zo, het punt ligt op de isotherm.

#### *Bouwvoorgrond*

De 3-CA gehalten in grond en 3-CA concentraties in oplossing worden gegeven in tabel 6. In figuur 3.5 is het gehalte in grond uitgezet als functie van de concentratie in oplossing. De triplo metingen komen goed overeen. De ratio van de verdeling van 3-CA over grond en water neemt af met toenemende concentratie (zie figuur 3.5), kenmerkend voor een Freundlich sorptie curve.

**Tabel 6**

*Adsorptie van 3-CA aan bouwvoorgrond. Concentraties in oplossing en gehalten in vaste fase.*

| Code        | Totale massa in water en grond (mg) | Recovery (%) | Concentratie in water (mg/L) | Massa in vaste fase (mg/kg) |
|-------------|-------------------------------------|--------------|------------------------------|-----------------------------|
| BV-1        | 0,0032                              | 66,7         | 0,0454                       | 0,0626                      |
| BV-2        | 0,0037                              | 77,6         | 0,0521                       | 0,0753                      |
| BV-3        | 0,0029                              | 60,3         | 0,0458                       | 0,0517                      |
| BV-4        | 0,0061                              | 60,5         | 0,0866                       | 0,1175                      |
| BV-5        | 0,0071                              | 70,8         | 0,0958                       | 0,1434                      |
| BV-6        | 0,0062                              | 61,2         | 0,0831                       | 0,1237                      |
| BV-7        | 0,0346                              | 69,8         | 0,5639                       | 0,5864                      |
| BV-8        | 0,0325                              | 65,6         | 0,5539                       | 0,5320                      |
| BV-9        | 0,0326                              | 65,9         | 0,5728                       | 0,5214                      |
| BV-10       | 0,0693                              | 91,6         | 1,2403                       | 1,0831                      |
| BV-11       | 0,0737                              | 97,4         | 1,1402                       | 1,3290                      |
| BV-12       | 0,0693                              | 91,6         | 1,3055                       | 1,0126                      |
| BV-13       | 0,3513                              | 76,0         | 7,2150                       | 4,5671                      |
| BV-14       | 0,3404                              | 73,6         | 6,4010                       | 4,9585                      |
| BV-15       | 0,3289                              | 71,2         | 7,0133                       | 4,0275                      |
| BV-blanco 1 | -                                   | -            | 0,0013                       | 0,0039                      |
| BV-blanco 2 | -                                   | -            | 0,0021                       | 0,0014                      |
| BV-blanco 3 | -                                   | -            | 0,0015                       | 0,0015                      |

De grond in de BV-blanco serie (bouwvoorgrond waaraan geen 3-CA is toegevoegd) bevatte 0,0039 mg/kg 3-CA (standaarddeviatie 0,0012, n=3). In 30 g bouwvoorgrond zit dus 0,00014 mg, dus 3% van de toegevoegde massa voor de laagste concentratie. In de blanco's is gemiddeld 0,0039 mg/kg aangetroffen (massa in vloeibare fase + massa in vaste fase). Dat is minder dan 5% van de totale massa in de serie met de laagste dosering. Het effect van de aanwezigheid van 3-CA in de grond op de resultaten is te verwaarlozen.

De recovery van 3-CA uit de bouwvoorgrond voor de monsters BV1 tot BV15 was 58 tot 79%, met uitzondering van de BV10-BV12 serie, waar de recovery 91-99% was (tabel 6). De recoveries zijn per concentratiegrootte van dezelfde orde van grootte. Dit duidt op een systematische fout, die het gevolg zou kunnen zijn van de gevolgde procedure, maar die niet kon worden achterhaald.

De onvolledige recovery treedt niet op bij tarragrond. De meest voor de hand liggende interpretatie is dat de gebonden residu vorming in bouwvoorgrond sterker was dan in tarragrond maar dat is in strijd met de resultaten in tabel 2.

Omdat de bouwvoorgrond al 3-CA bevatten leverde de blanco grond ook een verdeling van 3-CA over de vloeibare en vaste fase. De waarden zijn niet gebruikt voor het fitten van de adsorptie-isotherm. Als 3-CA in de blanco grond een restant is van een hoger gehalte is te verwachten dat minder beschikbaar is, en de verdeling van 3-CA een overschatting van de adsorptie zou geven. Dat is niet zo, het punt ligt op de isotherm.

In het controle experiment waarin de recovery van 3-CA in buizen met alleen  $\text{CaCl}_2$  werd bepaald, was de recovery 60 tot 84% (zie paragraaf 2.6.1). Dus 16 tot 40% van het toegediende 3-CA werd niet terug gevonden. De experimenten zijn uitgevoerd met nieuwe glazen buizen, met mogelijk een reactief of geladen oppervlak. Hierdoor kan 3-CA irreversibel gebonden zijn geweest aan het glas of omgezet op het glas. In de tarragrond serie was de recovery van 3-CA circa 100%. Irreversibele binding of omzetting speelde daar geen rol. Mogelijk neutraliseerde de grond de reactieve plekken aan het glas.

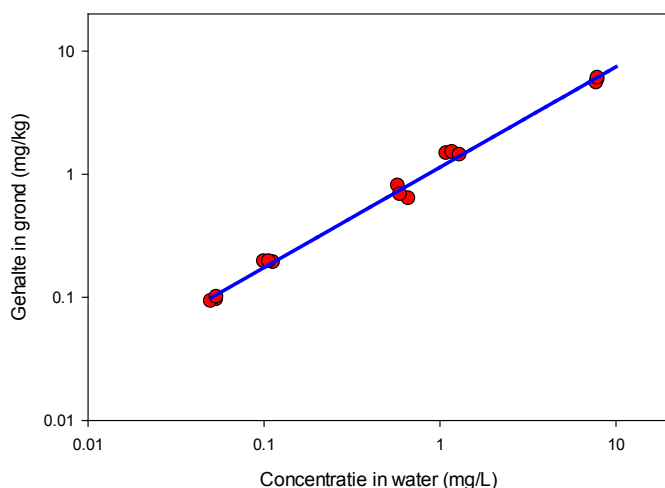
De contacttijd van 15 minuten in de adsorptiestudie is kort en kan daardoor geleid hebben tot een onderschatting van de adsorptiecoëfficiënt. Een contacttijd van 10 minuten is bij de meeste bestrijdingsmiddelen voldoende voor adsorptie van circa 70% van de totale adsorptie. Dus de onderschatting van de adsorptiecoëfficiënt van 3-CA kan in de orde van 30% zijn.

### 3.2.2 Fitten van adsorptieparameters

De gehalten in grond als functie van de concentratie in oplossing zijn gefit met een Genstat programma op de logaritmische waarden (zie paragraaf 2.6.2). Als referentie concentratie  $c_{\text{ref}}$  is 1 mg/L gebruikt.

#### *Tarragrond*

De gefitte curve is gegeven in figuur 3.4. De gefitte adsorptieparameters zijn: adsorptiecoëfficiënt  $K_f = 1,14 \text{ L/kg}$ , en Freundlich exponent  $N = 0,82$ . De regressiecoëfficiënt voor de fit is 99,4%. Op basis van het organische stof gehalte van 3,1% is de  $K_{\text{om}}$  van 3-CA 36,9 L/kg (zie Tabel 7). In bijlage 8 is figuur 3.4 gegeven met lineaire assen.



**Figuur 3.4** Gehalten 3-CA als functie van concentratie in oplossing gemeten, en gefit voor tarragrond. De gefitte curve met adsorptiecoëfficiënt  $K_f = 1,14 \text{ L/kg}$ , en Freundlich exponent  $N = 0,82$ .

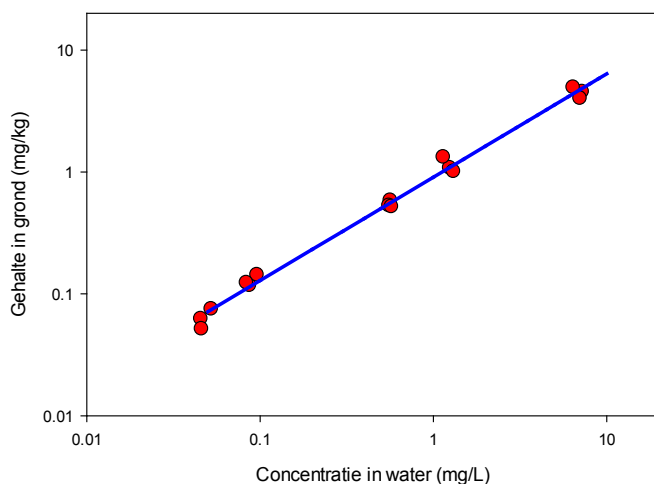
Tabel 7

Adsorptieparameters voor 3-CA in tarragrond en bouwvoorgrond.

| Grond         | Adsorptie-coëfficiënt $K_f$ (L/kg) | Freundlich exponent $N$ (-) | $r^2$ van fit | Organisch stofgehalte (OM) (%) | Freundlich sorptie coëfficiënt $K_{f,om}$ (L/kg) |
|---------------|------------------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|
| Tarragrond    | 1,143                              | 0,815                       | 99,4          | 3,1                            | 36,9                                             |
| Bouwvoorgrond | 0,907                              | 0,848                       | 99,3          | 3,2                            | 28,3                                             |

#### Bouwvoorgrond

De gefitte curve is gegeven in figuur 3.5. De gefitte adsorptieparameters zijn: adsorptiecoëfficiënt  $K_f = 0,91$  L/kg, en Freundlich exponent  $N = 0,85$ . De regressiecoëfficiënt voor de fit is 99,3%. Op basis van het organische stof gehalte van 3,2% is de  $K_{om}$  van 3-CA 28,3 L/kg (zie tabel 7). In bijlage 8 is figuur 3.5 gegeven met lineaire assen.



**Figuur 3.5** Gehalten 3-CA als functie van concentratie in oplossing gemeten, en gefit voor bouwvoorgrond. De gefitte curve met adsorptiecoëfficiënt  $K_f = 0,91$  L/kg, en Freundlich exponent  $N = 0,85$ .

Vanwege snelle vorming van gebonden residu van 3-CA aan grond werd zowel de grond als het water uit het adsorptie experiment geanalyseerd. Door ook de grond te analyseren is voorkomen dat de adsorptiecoëfficiënten worden onderschat.

Een verschil tussen tarragrond en bouwvoorgrond is ook te zien in het recovery experiment (zie paragraaf 2.4). In de tarragrond nam de recovery van 3-CA in de tijd verder af tussen 10 en 120 minuten na dosering. Bij bouwvoorgrond nam de recovery niet verder af tussen 10 en 120 minuten.

Vanwege snelle vorming van gebonden residu van 3-CA aan grond was de contacttijd tussen grond en water verkort tot 15 minuten. Omdat er mogelijk nog geen evenwicht is ingesteld in 15 minuten, is de adsorptiecoëfficiënt mogelijk onderschat met een ordegrootte van 10-25% (zie paragraaf 2.6). De aanbevolen contacttijd is de tijd benodigd voor het bereiken van evenwicht. Mogelijk dat de korte tijdsduur ertoe heeft geleid dat de adsorptie nog niet in evenwicht was. Een langere contacttijd zou kunnen leiden tot hogere adsorptiecoëfficiënten.

De bepaalde adsorptiecoëfficiënten voor tarragrond en voor bouwvoorgrond zijn van dezelfde orde van grootte. Adsorptie van 3-CA aan tarragrond lijkt vergelijkbaar te verlopen met adsorptie aan bouwvoorgrond.

## 3.3 Uitloging van chloorprofam en 3-CA

### 3.3.1 Uitloogproeven

#### *Waterhuishouding*

In tabel 8 is een overzicht gegeven van de waterhuishouding van de vier kolommen (detail informatie in bijlage 9, tabel I1). De massa grond in de kolom is gebaseerd op de grond die in de kolom is gestopt. De bulkdichtheid is berekend uit de massa grond en het volume gevuld met grond. Het vochtgehalte is gebaseerd op de vochtgehalten gemeten in de grond na afloop van de uitloogproef. Het porievolume van de grond in de kolom is voor de onverzadigde kolommen (I en II) berekend uit de soortelijke massa van de tarragrond en voor de waterverzadigde kolommen (III en IV) uit het volume water in de kolom (zie bijlage 9 voor berekening). Het aantal porievolumes percolaat is berekend door het volume gepercoleerd te delen op het porievolume van de kolom.

Tabel 8

*Waterhuishouding kolommen gevuld met tarragrond.*

Het volume van de 30 cm kolom gevuld met de grond is 0,436 L.

|                                         | Onverzadigd<br>Kolom I | Onverzadigd<br>Kolom II | Waterverzadigd<br>Kolom III | Waterverzadigd<br>Kolom IV |
|-----------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Massa grond droog (kg)                  | 0,570                  | 0,551                   | 0,564                       | 0,543                      |
| Bulkdichtheid grond (kg/L)              | 1,308                  | 1,263                   | 1,293                       | 1,245                      |
| Vochtgehalte (gew. %)                   | 33,0                   | 31,8                    | 37,9                        | 38,0                       |
| Porievolume (L)                         | 0,203                  | 0,211                   | 0,213                       | 0,206                      |
| Perolaat (L)                            |                        |                         |                             |                            |
| volume 1                                | 0,309                  | 0,293                   | 0,309                       | 0,262                      |
| volume 2                                | 0,260                  | 0,255                   | 0,276                       | 0,257                      |
| Totaal (L)                              | 0,569                  | 0,548                   | 0,585                       | 0,519                      |
| Aantal porievolumes<br>gepercoleerd (-) | 2,80                   | 2,60                    | 2,74                        | 2,52                       |

#### *Chloorprofam*

Gemeten gehalten en concentraties chloorprofam in de uitloogstudie zijn gegeven in tabel 9. De gehalten in grond laten geen systematische trend met de diepte zien. Bij de onverzadigde kolommen is er bij kolom I minder chloorprofam bovenin dan onderin de kolom, en bij kolom II is er geen verschil. Bij de verzadigde kolommen is er bij kolom III meer chloorprofam bovenin dan onderin, en bij kolom IV is er geen verschil. Deze metingen zijn gebaseerd op de extractie van één deelmonster uit de laag. Dus de verschillen bij kolom I en kolom III zijn toe te schrijven aan spreiding in metingen. Bij de onverzadigde kolommen was de concentratie chloorprofam in het percolaat in het eerste volume hoger dan in het tweede volume. Dit verschil was het grootst bij kolom I, waar er ook een verschil was in de massa chloorprofam aangetroffen bovenin en onderin de kolom.

Bij de waterverzadigde kolommen was de concentratie in het eerste volume hoger dan in het tweede volume. De oorzaak hiervan kan zijn geweest dat de waterverzadigde kolommen vier dagen voorafgaand aan de uitloging waterverzadigd waren gemaakt, waardoor er meer tijd was voor desorptie van chloorprofam vanaf de vaste fase, en daardoor beschikbaar voor uitloging in het eerste volume.

De gemiddelde concentratie in het percolaat van onverzadigde tarragrond is 1,06 µg/L en in het percolaat van waterverzadigde tarragrond 0,74 µg/L.

Tabel 9

*Chloorprofam gehalten in grond aan het eind van de uitloogproef, en concentraties in het percolaat.*

|                                  | Onverzadigd<br>Kolom I | Onverzadigd<br>Kolom II | Waternverzadigd<br>Kolom III | Waternverzadigd<br>Kolom IV |
|----------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Gehalte in grond (µg/kg)         |                        |                         |                              |                             |
| bovenste helft                   | 939                    | 1069                    | 1259                         | 927                         |
| onderste helft                   | 1234                   | 1066                    | 1032                         | 937                         |
| Concentratie in percolaat (µg/L) |                        |                         |                              |                             |
| 1 <sup>e</sup> volume            | 0,45                   | 0,46                    | 1,87                         | 0,46                        |
| 2 <sup>e</sup> volume            | 2,65                   | 0,75                    | 0,44                         | 0,19                        |

### 3-CA

Gemeten gehalten en concentraties 3-CA in de uitloogstudie zijn gegeven in tabel 10. In de onverzadigde kolommen I en II verschillen de gehalten 3-CA bovenin en onderin de kolom nauwelijks. In de waternverzadigde kolommen III en IV waren aan het eind van de proef de gehalten 3-CA onderin de kolom hoger dan bovenin. Deze metingen zijn gebaseerd op één bepaling. Dus de verschillen in gehalten 3-CA bij kolom III en kolom IV schrijven we toe aan spreiding in metingen.

De concentraties in het percolaat waren in twee van de vier gevallen gelijk in beide percolaatfracties (kolom II en kolom III). Bij kolom I was de concentratie in de eerste fractie groter dan in de tweede fractie. Bij kolom IV was de concentratie in de eerste fractie lager dan in de tweede fractie.

De gemiddelde concentratie 3-CA in het percolaat van onverzadigde tarragrond is 23,8 µg/L en in het percolaat van waternverzadigde tarragrond 12,5 µg/L. Bij onverzadigde en bij waternverzadigde omstandigheden was de concentratie 3-CA in alle percolaatfracties groter dan 0,1 µg/L. De concentraties van 3-CA in het percolaat waren meer dan een factor tien maal groter dan de concentraties chloorprofam.

Tabel 10

*3-CA gehalten in grond aan het eind van de uitloogproef en concentraties in percolaat.*

|                                  | Onverzadigd<br>Kolom I | Onverzadigd<br>Kolom II | Waternverzadigd<br>Kolom III | Waternverzadigd<br>Kolom IV |
|----------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Gehalte in grond (µg/kg)         |                        |                         |                              |                             |
| bovenste helft                   | 912                    | 1007                    | 1060                         | 961                         |
| onderste helft                   | 881                    | 950                     | 1376                         | 1571                        |
| Concentratie in percolaat (µg/L) |                        |                         |                              |                             |
| 1 <sup>e</sup> volume            | 20,80                  | 18,11                   | 14,97                        | 13,55                       |
| 2 <sup>e</sup> volume            | 36,69                  | 19,45                   | 16,09                        | 5,33                        |

### 3.3.2 Berekening van uitloging

De uitloging van chloorprofam en 3-CA uit de belaste tarragrond is berekend, zoals beschreven in paragraaf 2.7.2. De massa in de kolom bij aanvang van het experiment is berekend als de som van (1) de massa in de kolom aan het eind van het experiment en (2) de massa in het percolaat.

In de tarragrond is vooraf 0,96 mg/kg chloorprofam gemeten en 0,51 mg/kg 3-CA. Deze meting was een enkelvoudige bepaling waarbij de concentraties in extracten hoger waren dan de hoogste concentratie in de ijkreeks, en mogelijk is er 3-CA vervluchtigd bij de bepaling (zie paragraaf 2.2.1). Dus deze getallen zijn niet nauwkeurig en daarom niet gebruikt bij de interpretatie van de uitloogstudie. In de tijd tussen de eerste meting en de kolomproef kan er ook nog chloorprofam en 3-CA zijn omgezet. Daarom zijn de gehalten gemeten in de tarragrond na de uitloogproeven gebruikt om de massa's chloorprofam en 3-CA in de tarragrond te berekenen. Alle acht metingen van de chloorprofam en van 3-CA in tarragrond gegeven in de tabellen 9 en 10 zijn gebruikt om de gemiddelde gehalten vast te stellen. In tarragrond was het gemiddelde gehalte chloorprofam 1,058

mg/kg, en het gehalte 3-CA 1,090 mg/kg. De massa aanwezig in de kolommen aan het eind van het experiment is berekend door de massa tarragrond in de kolom te vermenigvuldigen met deze gehalten.

#### Chloorprofam

In tabel 11 is de uitloging van chloorprofam samengevat. In onverzadigde kolom I was 616 µg aanwezig in 0,58 kg grond, waarvan 0,83 µg uitspoelde in 0,57 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 0,13%. In onverzadigde kolom II was 595 µg aanwezig in 0,56 kg grond, waarvan 0,33 µg uitspoelde in 0,55 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 0,05%.

In waterverzadigde kolom III was 608 µg aanwezig in 0,58 kg grond, waarvan 0,70 µg uitspoelde in 0,59 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 0,11%. In waterverzadigde kolom IV was 586 µg aanwezig in 0,55 kg grond, waarvan 0,17 µg uitspoelde in 0,52 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 0,03%.

De uitspoeling van chloorprofam uit onverzadigde en waterverzadigde tarragrond bedroeg minder dan 1% van het chloorprofam dat in de tarragrond aanwezig was.

**Tabel 11**

*Uitloging van chloorprofam uit kolommen gevuld met tarragrond met 1058 µg/kg chloorprofam in grond.*

|                                       | Onverzadigd<br>Kolom I | Onverzadigd<br>Kolom II | Waterverzadigd<br>Kolom III | Waterverzadigd<br>Kolom IV |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Massa in grond na het experiment (µg) | 616                    | 595                     | 608                         | 586                        |
| Massa in percolaat (µg)               |                        |                         |                             |                            |
| 1 <sup>e</sup> volume                 | 0,14                   | 0,13                    | 0,58                        | 0,12                       |
| 2 <sup>e</sup> volume                 | 0,70                   | 0,19                    | 0,12                        | 0,05                       |
| Totaal                                | 0,83                   | 0,33                    | 0,70                        | 0,17                       |
| Uitgeloogde fractie in %              | 0,13                   | 0,05                    | 0,11                        | 0,03                       |

Om te verifiëren of de uitloging verklaart kan worden op basis van de adsorptiecoëfficiënt van chloorprofam is een berekening gedaan met behulp van vergelijking (6). Uitgangspunt is dat de concentratie in het gepercoleerde water in dezelfde orde van grootte moet zijn als de concentratie in het poriewater in de kolom.

$$c = \frac{c^*}{\theta + \rho OM K_{om}} \quad (6)$$

- $c^*$  = totale concentratie (µg/L)
- $c$  = concentratie in oplossing (µg/L)
- $\theta$  = volumetrisch vochtgehalte (L/L)
- $\rho$  = bulkdichtheid (kg/L)
- OM = organische stof fractie (kg/kg)
- $K_{om}$  = adsorptiecoëfficiënt voor adsorptie aan organische stof (L/kg)

De totale concentratie in de tarragrond was 1058 µg/kg. Met een bulkdichtheid van 1,28 kg/L (gemiddelde van bulkdichtheden van vier kolommen, zie tabel 8) is dat  $1,28 \times 1058 = 1354$  µg/L. Voor het volumetrisch vochtgehalte wordt het vochtgehalte van de verzadigde kolommen gebruikt: gemiddelde van volume water in kolom gedeeld op het volume van de kolom:  $0,210/0,436 = 0,48$ . Het organische stof gehalte van de belaste tarragrond is 2,5% (fractie 0,025). De  $K_{om}$  van chloorprofam is 197 L/kg (zie paragraaf 2.3). De concentratie in oplossing berekend met vergelijking (4) is 200 µg/L. Alle 8 concentraties gemeten in het percolaat (zie tabel 9) zijn veel lager: het

gemiddelde is 0,91 µg/L, en het maximum is 2,65 µg/L. Dus op basis van de adsorptiecoëfficiënt van chloorprofam worden ca. 220 maal hogere concentraties in het percolatiewater verwacht dan zijn gemeten.

### 3-CA

In tabel 12 is de uitloging van 3-CA samengevat. In onverzadigde kolom I was 634 µg 3-CA aanwezig in 0,58 kg grond, waarvan 15,9 µg uitspoelde in 0,57 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 2,5%. In onverzadigde kolom II was 613 µg aanwezig in 0,56 kg grond, waarvan 10,3 µg uitspoelde in 0,55 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 1,7%.

In waterverzadigde kolom III was 626 µg 3-CA aanwezig in 0,58 kg grond, waarvan 9,1 µg uitspoelde in 0,59 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 1,5%. In waterverzadigde kolom IV was 604 µg aanwezig in 0,55 kg grond, waarvan 4,9 µg uitspoelde in 0,52 L percolaat, oftewel een uitspoelfractie van 0,8%.

De uitspoeling van 3-CA uit onverzadigde tarragrond bedroeg 3,1 en 1,9%. De uitspoeling van 3-CA uit waterverzadigde tarragrond was wat lager en bedroeg 1,3 en 0,7%.

**Tabel 12**

*Uitloging van 3-CA uit kolommen gevuld met tarragrond met 1090 µg/kg 3-CA in grond.*

|                                       | Onverzadigd<br>Kolom I | Onverzadigd<br>Kolom II | Waterverzadigd<br>Kolom III | Waterverzadigd<br>Kolom IV |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Massa in grond na het experiment (µg) | 634                    | 613                     | 626                         | 604                        |
| Massa in percolaat (µg)               |                        |                         |                             |                            |
| 1 <sup>e</sup> volume                 | 6,42                   | 5,32                    | 4,63                        | 3,55                       |
| 2 <sup>e</sup> volume                 | 9,55                   | 4,96                    | 4,44                        | 1,37                       |
| Totaal                                | 15,9                   | 10,3                    | 9,07                        | 4,92                       |
| Uitgeloopte fractie in %              | 2,46                   | 1,65                    | 1,43                        | 0,81                       |

Op basis van de korte DegT50's in onverzadigde tarragrond en bouwvoorgrond van chloorprofam en 3-CA bepaald in deze studie is het onverwacht dat de belaste tarragrond bij aanvang van de uitloogstudie nog chloorprofam en 3-CA bevat. Er zijn twee mogelijke redenen waarom chloorprofam en 3-CA nog in de tarragrond aanwezig kunnen zijn.

- De aangetroffen gehalten zijn het restant (enkele procenten) van de oorspronkelijk gehalten. De beschikbaarheid van de stoffen wordt dan bepaald door niet-evenwichtssorptie, waardoor de gehalten beschikbaar voor omzetting lager zijn dan op basis van evenwichtssorptie wordt verwacht. Chloorprofam is vier maal toegediend middels vernevelen. Uitgaande van Agrichem kiemremmer HN (toelatingsnummer 11004 N W3, 300 g/L) is 37,5 g/1000 kg aardappelen gedoseerd (zie bijlage 1). Het gehalte chloorprofam toegediend is dan 11,25 mg/kg aardappel. Dat geldt ook voor de aanhangende grond. Omdat aardappelen relatief een veel kleiner oppervlak hebben dan de tarragrond is aannemelijk dat het gehalte in de grond hoger is geweest dan 11,25 mg/kg. Een factor vijf lijkt plausibel. Dus het gehalte in de grond kan in de orde van 50 mg/kg zijn geweest. Dat is een factor 50 groter dan het gehalte resterend van chloorprofam. Het hoogste gehalte 3-CA zal lager zijn geweest, omdat 3-CA eerst moet worden gevormd.
- De tarragrond is gedurende de periode in de schuur en gedurende de opslag op Alterra zeer droog geweest, waardoor microbiële activiteit is geremd. Daarnaast zijn er ook aanwijzingen dat droge grond een hogere adsorptie kan vertonen dan vochtige grond (Hance en Embling, 1979).

Om te verifiëren of de uitloging verklaard kan worden op basis van de adsorptiecoëfficiënt van 3-CA is een berekening gedaan met behulp van vergelijking (6).

De totale concentratie in de tarragrond was 1090 µg/kg. Met een bulkdichtheid van 1,28 kg/L (gemiddelde van bulkdichtheden van vier kolommen, zie tabel 9) is dat  $1,28 \times 1090 = 1395$  µg/L. De



---

gemiddelde  $K_{om}$  bepaald voor tarragrond en voor bouwvoorgrond van 3-CA is 25,4 L/kg. Voor de overige gegevens worden dezelfde waarden gebruikt als voor chloorprofam. De concentratie in oplossing berekend met vergelijking (6) is 916 µg/L. Alle acht concentraties 3-CA gemeten in percolaat (zie tabel 10) zijn lager: het gemiddelde is 18 µg/L en het maximum is 37 µg/L. Dus op basis van de adsorptiecoëfficiënt van 3-CA worden ca. vijftig maal hogere concentraties in het percolatiewater verwacht dan zijn gemeten.

De ordegrootte van het verschil in concentraties gemeten in percolatiewater van chloorprofam en 3-CA en in de berekende concentraties verschilt. Het gemiddelde van de concentraties gemeten in het percolatiewater van chloorprofam is 0,91 µg/L en van 3-CA 18 µg/L, dus een factor 20 verschil. De berekende uitspoeling is voor chloorprofam 200 µg/L en voor 3-CA 916 µg/L, een factor 4,6 verschil.

Voor beide stoffen geldt dat de concentraties lager liggen dan op grond van adsorptie evenwicht zou worden verwacht, (chloorprofam: 200 µg/L, 3-CA: 916 µg/L). Concentraties chloorprofam zijn wel lager dan concentraties 3-CA, in lijn met de hogere sorptiecoëfficiënt van chloorprofam. Er is een aantal mogelijke verklaringen:

- Een deel van de stoffen is geadsorbeerd, maar niet in evenwicht. Dit geeft lagere concentraties en een na-ijling.
- Stilstaand water in de kolommen kan uitsluitend door diffusie stof uitwisselen. Als stilstaand water in de kolommen voorkomt zal dit tot lagere uitspoelconcentraties leiden.
- Een deel van de stoffen wordt omgezet. Voor 3-CA kan gemobiliseerd 3-CA door transport naar andere plekken in de tarragrond weer snel gebonden residu vormen, en daardoor niet uitlogen.
- Een deel van de stoffen is geadsorbeerd aan de siliconenslang (geldt alleen voor waterverzadigde kolommen).
- Doordat verschillende processen gelijktijdig optreden (als ze meespelen) is het relatieve belang niet te duiden.

## 4 Conclusies

Het gedrag van chloorprofam en haar metaboliet 3-CA is onderzocht in tarragrond van aardappelen en in bouwvoorgrond. De omzettingssnelheid en adsorptiecoëfficiënt zijn bepaald in onbelaste grond, en de uitloging uit belaste tarragrond is gemeten.

De metaboliet 3-CA van chloorprofam bindt zich snel irreversibel aan grond. Deze binding is gedefinieerd als vorming van gebonden residu, en wordt gezien als omzetting, omdat de stof niet meer beschikbaar komt. Bij toediening van 3-CA aan tarragrond en aan bouwvoorgrond is na 10 minuten minder dan 68% van de toegediende massa terug geëxtraheerd. Deze afname van recovery wordt toegeschreven aan de vorming van gebonden residu van 3-CA. In de opzet van de omzettingssnelheid- en adsorptie-experimenten is hiermee rekening gehouden. Bij het meten van omzettingssnelheden kan geen onderscheid worden gemaakt tussen de vorming van gebonden residu en de (microbiële) omzetting. Omdat 3-CA snel en vermoedelijk grotendeels als gebonden residu verdwijnt, is in de omzettingsexperimenten gekozen voor een hoge dosering van chloorprofam van 10 mg/kg, om ervoor te zorgen dat tijdens de proef de gehalten 3-CA meetbaar zouden zijn. Bij de adsorptie-experimenten is ervoor gekozen om de contacttijd van de grond met 3-CA te beperken tot 15 minuten, om ervoor te zorgen dat de afname van 3-CA door vorming van gebonden residu beperkt zou zijn. Verder was het vanwege de afname van 3-CA door vorming van gebonden residu, nodig om zowel in de vloeibare fase als de vaste fase 3-CA te meten, om correct de adsorptiecoëfficiënt te bepalen.

In tabel 13 zijn de resultaten van deze studie samengevat voor omzetting, adsorptie en uitloging van chloorprofam en 3-CA. De omzettingssnelheid is uitgedrukt als DegT50, de tijd waarin het gehalte halveert ( $= \ln(2)/\text{omzettingssnelheidscoëfficiënt}$ ). Deze is bepaald in onbelaste tarragrond en bouwvoorgrond door chloorprofam toe te dienen en de massa's chloorprofam en gevormde 3-CA in de tijd te volgen. De adsorptieparameters van de Freundlich sorptie isotherm zijn bepaald voor 3-CA in onbelaste tarragrond en in bouwvoorgrond. De uitloogproeven zijn gedaan met belaste tarragrond, in tweevoud met onverzadigde grond, en in tweevoud met waterverzadigde grond. De concentraties in percolatiewater en uitgeloopte fracties van respectievelijk 2,5 – 2,8 porievolumes zijn gegeven.

Tabel 13

*Gedrag van chloorprofam en 3-chlooraniline (3-CA) in grond.*

|                                                             | Chloorprofam | 3-Chlooraniline |
|-------------------------------------------------------------|--------------|-----------------|
| Omzetting (bij 20°C)                                        |              |                 |
| DegT50 tarragrond (d)                                       | 3,4          | 0,4             |
| DegT50 bouwvoorgrond (d)                                    | 11           | 1,9             |
| DegT50 waterverzadigde tarragrond (d)                       | 47           | 8,0             |
| Adsorptie                                                   |              |                 |
| Adsorptiecoëfficiënt ( $K_{om}$ ) tarragrond (L/kg)         | -            | 36,6            |
| Freundlich exponent ( $N$ ) tarragrond (-)                  | -            | 0,82            |
| Adsorptiecoëfficiënt ( $K_{om}$ ) bouwvoorgrond (L/kg)      | -            | 28,3            |
| Freundlich exponent ( $N$ ) bouwvoorgrond (-)               | -            | 0,85            |
| Uitloging (n=2)                                             |              |                 |
| Uitgeloopte fractie onverzadigde tarragrond (%)             | 0,09         | 2,1             |
| Concentratie in percolaat onverzadigde tarragrond (µg/L)    | 1,06         | 23,8            |
| Uitgeloopte fractie waterverzadigde tarragrond (%)          | 0,07         | 1,1             |
| Concentratie in percolaat waterverzadigde tarragrond (µg/L) | 0,74         | 12,5            |

Chloorprofam heeft een kortere halfwaardetijd dan verwacht op basis van de literatuur. Er zou sprake kunnen zijn geweest van versnelde omzetting van chloorprofam en dan ook van 3-CA, omdat de tarragrond en bouwvoorgrond in het verleden al in contact zijn geweest met chloorprofam, bijvoorbeeld door het opbrengen van behandelde tarragrond. Daartegenover staat dat 3-CA omzetting

---

gemeten in deze studie vooral wordt toegeschreven aan vorming van gebonden residu, wat vermoedelijk geen microbieel proces is, en adaptie dan geen rol speelt.

De adsorptiecoëfficiënten van 3-CA voor tarragrond en voor bouwvoorgrond zijn mogelijk onderschat doordat gebruik is gemaakt van een korte contacttijd. Op basis van gegevens voor atrazin en linuron zou de onderschatting 10 tot 25% kunnen zijn (zie paragraaf 2.6). Omdat de contacttijd in de adsorptie-experimenten kort was, is evenwicht vermoedelijk niet geheel bereikt.

De uitloging van chloorprofam en van 3-CA was niet te verklaren op basis van de adsorptiecoëfficiënten voor 3-CA bepaald voor tarragrond en bouwvoorgrond. Voor chloorprofam was dat een factor 50 en voor 3-CA een factor 220 lager dan verwacht op basis van adsorptie evenwicht. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn (i) deel van de stoffen is gesorbeerd, maar niet in evenwicht, (ii) stilstaand water in de kolommen kan uitsluitend door diffusie stof uitwisselen (als stilstaand water in de kolommen voorkomt zal dit tot lagere uitspoelconcentraties leiden), (iii) een deel van de stoffen wordt omgezet, ofwel ook gebonden residu vorming van 3-CA. Concentraties chloorprofam in het percolaat zijn wel lager dan concentraties 3-CA, in lijn met de hogere adsorptiecoëfficiënt van chloorprofam.

De gehalten chloorprofam en 3-CA in belaste tarragrond gebruikt in deze studie voor de uitloogexperimenten bevatte in november 2013 nog chloorprofam en 3-CA in gehalten die niet werden verwacht op basis van de DegT50 waarden voor de omzettingssnelheid van de stoffen. Niet-evenwichts adsorptie van resterende massa's en/of een laag vochtgehalte van de tarragrond tijdens opslag in de loods op het akkerbouwbedrijf en tijdens opslag op Alterra zijn mogelijk de oorzaak hiervan.

Een aanbeveling is om de omzetting van 3-CA in steriele grond te meten om de omzetting als gevolg van vorming van gebonden residu te kunnen kwantificeren.

---

# Literatuur

- Brunsbach, F.R., W. Reinecke, 1993. Degradation of chloroanilines in soil slurry by specialized organisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40, 402-407.
- FOCUS, 2006. Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration, Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2,0, 434 pp (25/Nov/2011).
- Hance, R.J., S.J. Embling, 1979. Effect of soil water content at the time of application on herbicide content in soil solution extracted in a pressure membrane apparatus. *Weed Res.* 19, 201-205.
- Heugens, E.M.J., Verbruggen, 2009. Environmental risk limits for monochloroanilines. RIVM, Bilthoven. RIVM Report 601714002, 45p.
- Hsu, T.S., Bartha, R., 1974. Interactions of pesticide-derived chloroaniline residues with soil organic matter. *Soil Science* 116, 444-452.
- NEN, 2005. Bepaling van het gehalte aan organische stof op massabasis in grond en waterbodem volgens de gloeiverliesmethode. NEN, Delft, 9p.
- Oranjewoud, 2012. Eindrapport, Monitoringstudie tarragrond aardappelverwerkende bedrijven, Projectnummer: 240850.
- RIVM, 2012. Concept projectplan M/607711/10/CD, Onderzoek naar stofgedrag en afbraak van chloorprofam en 3-chlooraniline in grote bodemtoepassingen. Projectplan Versie 2.0, 27 september 2012.
- Wauchope, R.D., R.S. Myers, 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.* 14, 132-136.
- Wauchope, R.D., S. Yeh, J.B.H.J. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W. Kördel, Z. Gerstl, M. Lane, J.B. Unsworth, 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Managem. Sc.* 5 419-445.

---

# Bijlage 1    Overzicht monsternamen en handelingen met tarragrond en bouwvoorgrond

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4 feb 2013    | Monsternamen één onbelaste tarragrond.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 19 feb 2013   | Monsternamen twee onbelaste tarragronden, drie belaste tarragronden en bouwvoorgrond.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 28 feb 2013   | Grond gedroogd en daarna gezeefd door 2 mm zeef.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 19 maart 2013 | Redoxmetingen van belaste tarragrond.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 7 mei 2013    | Bepaling vochtgehalte van onbelaste, belaste tarragrond en bouwvoorgrond, gemengd en gezeefd.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 14 mei 2013   | Submonster van elk van 6 tarragronden en van bouwvoorgrond uit koelcel overgebracht in een plastic zak voor testen op aanwezigheid van chloorprofaam en 3-CA.                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 16 mei 2013   | Massa van geselecteerde onbelaste tarragrond bepaald (ca 12 kg).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 17 mei 2013   | Bouwvoorgrond verzameld van dezelfde locatie als maart 2013, en opgeslagen in kast (10°C).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 21 mei 2013   | Bouwvoorgrond (van 17 mei 2013) uit kast gehaald, op RVS-plaat gelegd in zuurkast om te drogen en te mengen. Grond werd regelmatig omgeroerd met lepel en brokken werden kleiner gemaakt. Om drogen te versnellen een ventilator bij de bak gezet. Om 7,45 uur grond op RVS-plaat, om 15,30 uur was de klei al wel wat ingedroogd maar nog te vochtig om te zeven. Bak gedurende de nacht in zuurkast laten staan. |
| 21 mei 2013   | Bevochtigen van tarragrond (onbelast) tot gewenst vochtgehalte voor omzettingsexperiment (uiteindelijk uitkomend tot pF2 na toedienen doseeroplossing). Aan 8000 g tarra werd 1026,4 g Milli-Q water toegevoegd. Goed gemengd op plaat. daarna overgebracht in vat en regelmatig het vat gerold. Vat met grond in koelkast gezet, deksel niet helemaal afgesloten.                                                 |
| 22 mei 2013   | Start met zeven van bouwvoorgrond. Ca. 9,4 kg grond.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 23 mei 2013   | Bevochtigen van bouwvoorgrond tot gewenst vochtgehalte voor omzettingsexperiment (uiteindelijk uitkomend tot pF2 na toedienen doseeroplossing). Aan 6000 g bouwvoorgrond werd 443,34 g Milli-Q water toegevoegd. Goed gemengd op plaat, daarna overgebracht in vat en regelmatig het vat gerold. Vat met grond in koelkast gezet, deksel niet helemaal afgesloten.                                                 |
| 27 mei 2013   | 250 mL flessen met tarra- en bouwvoorgrond gevuld (80 g vochtige grond) voor omzettingsexperiment. Flessen werden bedekt met aluminium-folie met daarin een klein gaatje. Alle flessen werden in een kist gezet met een laagje water. De kist werd zodanig afgesloten met een deksel dat er nog een kleine kier was. De kisten werden in een incubatiekast gezet (10°C) tot dag van doseren (voorincubatie).       |
| 3 juni 2013   | Aan de flessen met grond werd 1 mL van de doseeroplossing toegevoegd en weer terug geplaatst in de incubatiekast bij 20°C (start omzettingsexperiment).                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 24 sept 2013  | Buizen gevuld met tarra en bouwvoorgrond (uit vat, gebruikt voor het omzettingsexperiment) voor het adsorptie-experiment. Vat eerst goed gemengd.                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 28 okt 2013   | Zak met belaste tarragrond (gemengd en gezeefd) uit koelcel gehaald en in koelkast op lab gezet (10°C).                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 28 okt 2013   | Kolommen gevuld met belaste tarragrond voor uitloogproeven bij onverzadigde omstandigheden. Daarna uitloogproef uitgevoerd.                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 13 nov 2013   | Kolommen gevuld met belaste tarragrond voor uitloogproeven bij waterverzadigde omstandigheden. Daarna uitloogproef uitgevoerd.                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

---

**Tarragrond belast**

kiemremmers gebruikt bij inschuren? Nee

vervolg toepassingen Ja

Aantal toepassingen: 4

Data: 20-10-2012 dosering: 15 cc / ton

15-11-2012 dosering: 7,5 cc / ton

12-12-2012 dosering: 7,5 cc / ton

21-01-2013 dosering: 7,5 cc / ton

Middel: Brabant, Agrichem

Agrichem 300 g/L

---

## Bijlage 2    Recovery test 3-CA

---

Tabel B1

*Recovery van 3-CA in tarragrond en bouwvoorgrond op 2, 10, 60 en 120 na toediening van 0,006 mg 3-CA aan 40 g droge grond. De recovery op 2 minuten is ook getest met een 10-voudige dosering, 0,06 mg, aangegeven als 'hoog' in de tabel.*

| Tijd na dosering | Recovery in tarragrond | Recovery in bouwvoorgrond |
|------------------|------------------------|---------------------------|
| (min)            | (%)                    | (%)                       |
| 2 (hoog)         | 90,6                   | 117,6                     |
| 2 (hoog)         | 94,0                   | 109,8                     |
| 2 (hoog)         | 87,3                   | 100,9                     |
| 2                | 113,0                  | 103,6                     |
| 2                | 110,1                  | 104,7                     |
| 2                | 114,6                  | 105,5                     |
| 10               | 70,6                   | 54,4                      |
| 10               | 59,3                   | 52,9                      |
| 10               | 73,6                   | 77,3                      |
| 60               | 45,5                   | 69,7                      |
| 60               | 47,0                   | 61,6                      |
| 60               | 48,7                   | 61,7                      |
| 120              | 45,2                   | 49,7                      |
| 120              | 37,4                   | 71,8                      |
| 120              | 34,0                   | 58,4                      |

## Bijlage 3 Analysemethode

### GC-QQQ instellingen

De dichloormethaan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) extracten werden geanalyseerd met behulp van een GC-QQQ bestaande uit: oven (7890A GC-systeem US 12161033), een autosampler (7693 Autosampler) en een MS (7000 GC/MS Triple Quad). 3-Chlooraniline, chloorprofam en 3,4-dichlooraniline (interne standaard) werden tegelijk geanalyseerd.

In de oven zaten 2 gekoppelde kolommen:

Kolom #1: Agilent 19091S-431UI: 1360,79900, HP-5MS UI, 15 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$

Kolom #2: Agilent 19091S-431UIHP-5MS UI, 15 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$

Temperatuur programma: 60°C---1 min---40°C/min ---170°C--- 10°C/min naar 310°C

Gas: Helium

Totale runtijd: 17,75 min,

Injectievolume 25  $\mu\text{l}$  met MMI (Multi Mode Inlet) met temperatuur programma: 60°C---0,55 min---600°C/min---325°C (5 min).

Transfer Line: 300°C

### Instellingen GC-QQQ

|                     | Precursor ion | Product ion | Dwell (ms) | CE (V) |
|---------------------|---------------|-------------|------------|--------|
| Chloorprofam        | 213           | 92          | 10         | 15     |
| 3-chlooraniline     | 213           | 92          | 10         | 15     |
| 3,4-dichlooraniline | 213           | 92          | 10         | 15     |

### Retentietijden:

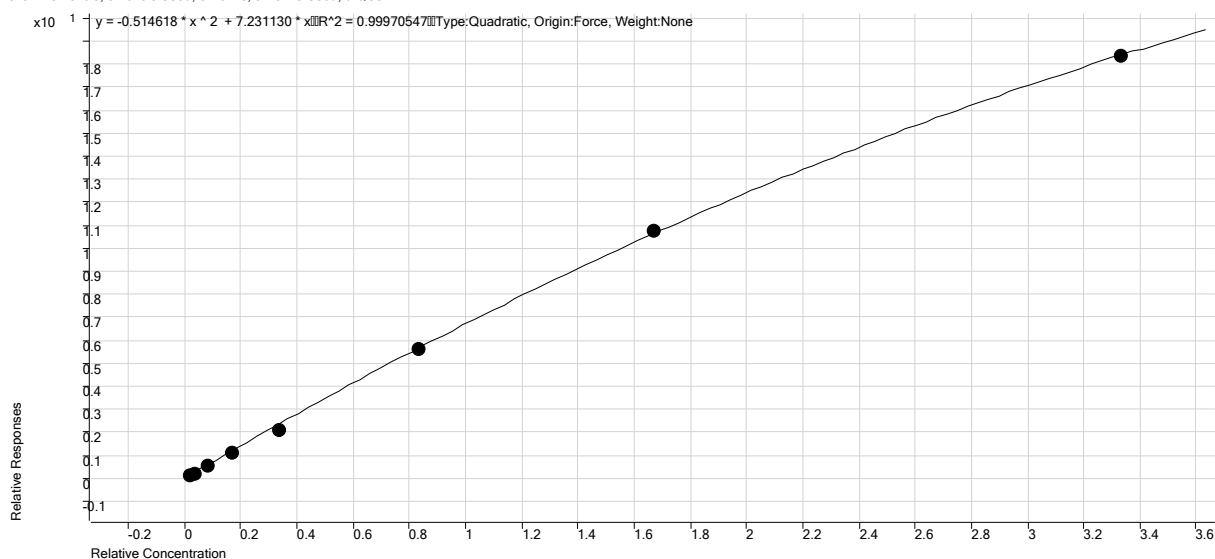
3-chlooraniline 4,31 min

Chloorprofam 6,77 min

3,4-dichlooraniline (IS) 5,45 min

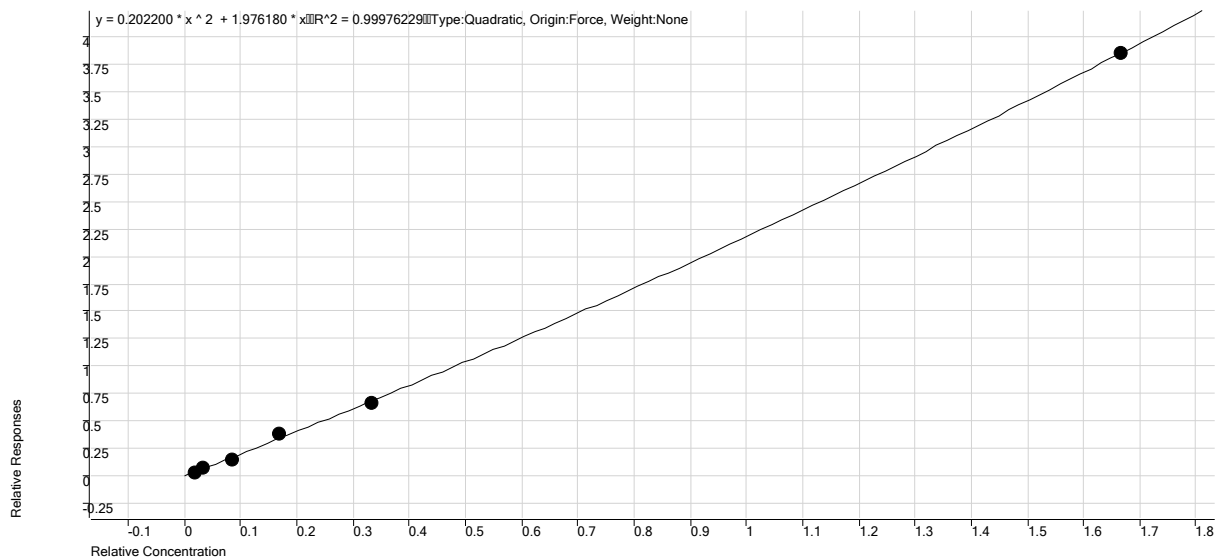
De concentraties 3-chlooraniline en chloorprofam in de monsters werden berekend t.o.v. een ijklijn gemaakt met standaarden met een concentratie van 10-20-50-100-200-500-1000-2000 ng/mL.

3-CA - 8 Levels, 8 Levels Used, 8 Points, 8 Points Used, 0 QCs



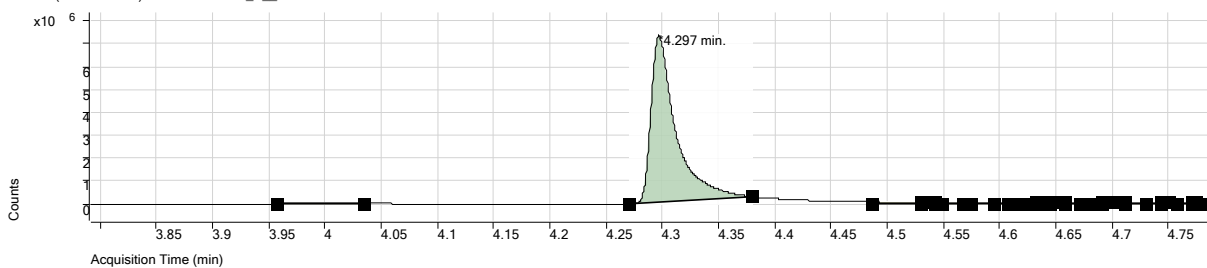
Voorbeeld 1: ijklijn 3-chlooraniline





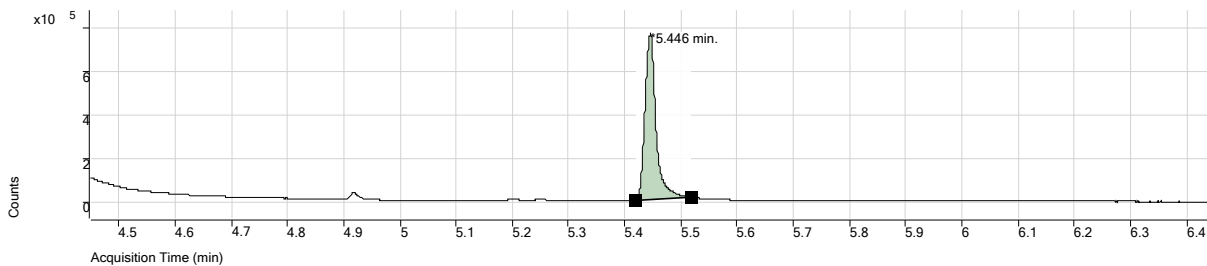
Voorbeeld 2: ijklijn chloorprofam

+ MRM (127.0 -&gt; 92.0) RIVM20nov2013\_B\_002.D



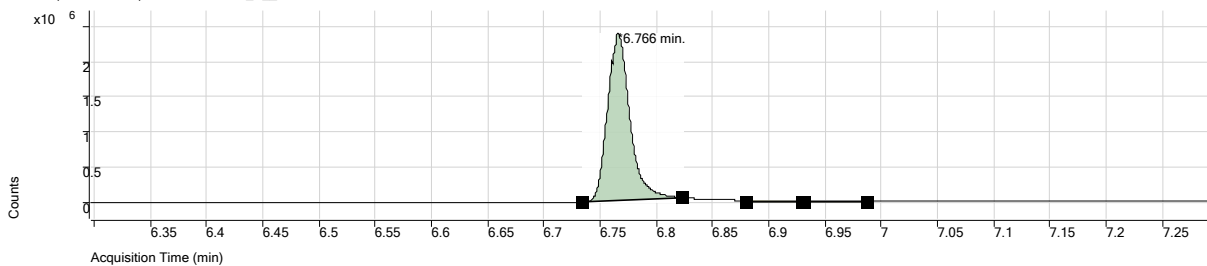
Voorbeeld 3: chromatogram 3-chlooraniline

+ MRM (127.0 -&gt; 92.0) RIVM20nov2013\_B\_002.D



Voorbeeld 4: chromatogram 3,4-dichlooraniline (Interne standaard)

+ MRM (127.0 -&gt; 92.0) RIVM20nov2013\_B\_002.D



Voorbeeld 5: chromatogram chloorprofam

# Bijlage 4 Redoxpotentieaal, pH en waarnemingen in waterverzadigde tarragrond in omzettingsstudie

Tabel D1

Redoxpotentiaal, pH en waarnemingen in waterverzadigde tarragrond waaraan chloorprofam is toegediend.

| Dagen na dosering (-) | Code | Redox-potentiaal (mV) | pH (-) | Waarnemingen                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------|------|-----------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,01                  | C5   | 163                   | 7,8    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 0,01                  | C12  | 450                   | 7,7    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 0,10                  | C13  | 426                   | 7,8    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 2                     | C3   | 1                     | 7,5    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 2                     | C14  | -26                   | 7,6    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 4                     | C2   | 3                     | 7,5    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 4                     | C26  | -47                   | 7,4    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 8                     | C16  | -41                   | 7,3    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 8                     |      | 6                     | 7,3    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 14                    | C22  | -25                   | 7,0    | er drijven plaatjes met kleideeltjes op het water maar ook witte schimmel op het water en aan de wand                                                                                                                                                               |
| 14                    | C28  | -2                    | 7,2    | er drijven plaatjes met kleideeltjes op het water                                                                                                                                                                                                                   |
| 21                    | C10  | 20                    | 7,1    | de waterverzadigde tarra begint erg naar ontbinding te ruiken (oud slib)                                                                                                                                                                                            |
| 21                    | C30  | 33                    | 7,0    | idem                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 31                    | C9   | -25                   | 7,3    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 31                    | C15  | 31                    | 7,1    | geen bijzonderheden                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 50                    | C1   | 227                   | 7,1    | laag van ca, zwart/grijze grond, daarboven op ca, 0,5 cm donker fijn laagje met daarop grove vezelachtige deeltjes. Dan een gelige waterlaag van ca, 1cm en daar bovenop weer vezels, Bovenste deel waterlaag ziet er een beetje roestig uit. Dit wijst op oxidatie |
| 50                    | C20  | 72                    | 7,0    | idem                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 98                    | C11  | 251                   | 7,1    | Op grondlaag een roestig laagje, water is ook wat bruinig en er drijven roestkleurige vlekjes op het water; wijst op oxidatie                                                                                                                                       |
| 98                    | C25  | 99                    | 7,7    | idem                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 162                   | C18  | 199                   | 7,8    | laag grijs/zwarte grond daar boven een laagje "roestig" water met vlokjes; wijst op oxidatie                                                                                                                                                                        |
| 162                   | C27  | 287                   | 7,8    | idem                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 162                   | C29  | 359                   | 7,8    | idem                                                                                                                                                                                                                                                                |

De gemeten redoxpotentialen ( $U_{\text{meas}}$ ) (redox electrode SenTix ORP) zijn gecorrigeerd naar waterstofelectrode met  $U_{\text{H}} = U_{\text{meas}} + U_{\text{ref}}$ , waarbij  $U_{\text{ref}} = 211 \text{ mV}$  bij  $20^\circ\text{C}$ .

## Bijlage 5 Resultaten fitten van omzettingssnelheden

```
# Trial : TarraP
# File name : TarraP IRLS SFO Par.r
# Target path : D:\UserData\Software\KingGUI\Tarra\TarraP
# Created : on 17 dec 2013
# at 03:19
# by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUI version : 2.2011.811.11535
# KinGUI Viewer : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# # Project : Tarragrond
# # Testsystem : Tarra veldvochtig
# # Location : Flevopolder
# # Trial No : 0001

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----
# Initial Value Lower Bound Upper Bound Fixed
M(0) Par : 0.1 0 Inf False
k Par : 0.1 0 Inf False

# -----
# Chi2 error estimation
# -----
# Chi2Err% : Par All
# Kinetic model : SFO 24.71 24.71

# -----
# Parameter estimation
# -----
# Degrees of Freedom : 17
# Parameter Estimate Lower CI Upper CI St.Dev Prob > t
M(0) Par : 3.21273 2.90089 3.525 0.15911 1.28e-13
k Par : 0.20158 0.15720 0.246 0.02265 4.14e-08
FF Par -> sink : 1

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----
# Par
DT50 : 3.4385
DT90 : 11.4226
Kinetic model : SFO

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----
# Compartment Par
time observed err-std predicted residual
0.0100 2.9686 0.2792 3.2063 -0.2377
0.0100 3.0137 0.2792 3.2063 -0.1926
0.1250 2.8949 0.2792 3.1328 -0.2379
2.0000 2.7195 0.2792 2.1468 0.5727
2.0000 2.7281 0.2792 2.1468 0.5813
4.0000 1.5839 0.2792 1.4345 0.1494
4.0000 1.5615 0.2792 1.4345 0.1270
8.0000 0.1127 0.2792 0.6405 -0.5278
8.0000 0.1069 0.2792 0.6405 -0.5336
14.0000 0.0166 0.2792 0.1911 -0.1745
14.0000 0.0177 0.2792 0.1911 -0.1734
21.0000 0.0121 0.2792 0.0466 -0.0345
21.0000 0.0111 0.2792 0.0466 -0.0355
31.0000 0.0173 0.2792 0.0062 0.0111
31.0000 0.0104 0.2792 0.0062 0.0042
50.0000 0.0076 0.2792 0.0001 0.0075
50.0000 0.0050 0.2792 0.0001 0.0048
98.0000 0.0097 0.2792 0.0000 0.0097
98.0000 0.0089 0.2792 0.0000 0.0089
```

**Figuur E.1** KinGUI rapport fit chloorprofam in tarragrond.

```

# Trial          : TarraPM
# File name     : TarraPM IRLS SFO Par.r
# Target path   : D:\UserData\Software\KingGUI\Tarra\TarraPM
# Created       : on 09 jan 2014
#               at 11:38
#               by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUI version : 2.2011.811.11535
# KinGUI Viewer  : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments      :
# # Project     : Tarragrond
# # Testsystem  : Tarra veldvochtig
# # Location    : Flevopolder
# # Trial No    : 0001
# #
# #
# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----

```

|      |            | Initial Value | Lower Bound | Upper Bound | Fixed |
|------|------------|---------------|-------------|-------------|-------|
| M(0) | M01        | 0.0572        | 0.0572      | Inf         | False |
| k    | M01        | 0.1000        | 0.0000      | Inf         | False |
| M(0) | Par        | 3.21273       |             |             | True  |
| k    | Par        | 0.20158       |             |             | True  |
| FF   | Par -> M01 | 1.00000       |             |             | True  |

```

# -----
# Chi2 error estimation
# -----

```

|               | Par   | M01   | All   |
|---------------|-------|-------|-------|
| Chi2Err%      | 23.64 | 24.92 | 33.45 |
| Kinetic model | SFO   | SFO   |       |

```

# -----
# Parameter estimation
# -----

```

Degrees of Freedom : 36

| Parameter      | Estimate | Lower CI | Upper CI | St.Dev  | Prob > t |
|----------------|----------|----------|----------|---------|----------|
| M(0) M01       | 0.22531  | 0.18226  | 0.268    | 0.02196 | 1.57e-12 |
| k M01          | 1.97634  | 1.68158  | 2.271    | 0.15039 | 1.32e-15 |
| FF Par -> sink | 0        |          |          |         |          |
| FF M01 -> sink | 1        |          |          |         |          |

```

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----

```

|               | Par     | M01    |
|---------------|---------|--------|
| DT50          | 3.4386  | 0.3507 |
| DT90          | 11.4227 | 1.1651 |
| Kinetic model | SFO     | SFO    |

```

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----

```

| Compartment Par |          |         |           |          | Compartment M01 |         |           |          |  |
|-----------------|----------|---------|-----------|----------|-----------------|---------|-----------|----------|--|
| time            | observed | err-std | predicted | residual | observed        | err-std | predicted | residual |  |
| 0.0100          | 2.9686   | 0.2792  | 3.2127    | -0.2441  | 0.2566          | 0.0347  | 0.2253    | 0.0313   |  |
| 0.0100          | 3.0137   | 0.2792  | 3.2127    | -0.1990  | 0.1608          | 0.0347  | 0.2253    | -0.0645  |  |
| 0.1250          | 2.8949   | 0.2792  | 3.1391    | -0.2442  | 0.2855          | 0.0347  | 0.2453    | 0.0402   |  |
| 2.0000          | 2.7195   | 0.2792  | 2.1511    | 0.5684   | 0.2216          | 0.0347  | 0.2416    | -0.0200  |  |
| 2.0000          | 2.7281   | 0.2792  | 2.1511    | 0.5770   | 0.3245          | 0.0347  | 0.2416    | 0.0829   |  |
| 4.0000          | 1.5839   | 0.2792  | 1.4374    | 0.1465   | 0.1545          | 0.0347  | 0.1632    | -0.0087  |  |
| 4.0000          | 1.5615   | 0.2792  | 1.4374    | 0.1241   | 0.1295          | 0.0347  | 0.1632    | -0.0337  |  |
| 8.0000          | 0.1127   | 0.2792  | 0.6418    | -0.5291  | 0.0148          | 0.0347  | 0.0729    | -0.0581  |  |
| 8.0000          | 0.1069   | 0.2792  | 0.6418    | -0.5349  | 0.0147          | 0.0347  | 0.0729    | -0.0582  |  |
| 14.0000         | 0.0166   | 0.2792  | 0.1915    | -0.1749  | 0.0008          | 0.0347  | 0.0217    | -0.0209  |  |
| 14.0000         | 0.0177   | 0.2792  | 0.1915    | -0.1738  | 0.0111          | 0.0347  | 0.0217    | -0.0106  |  |
| 21.0000         | 0.0121   | 0.2792  | 0.0467    | -0.0346  | 0.0059          | 0.0347  | 0.0053    | 0.0006   |  |
| 21.0000         | 0.0111   | 0.2792  | 0.0467    | -0.0356  | 0.0063          | 0.0347  | 0.0053    | 0.0010   |  |
| 31.0000         | 0.0173   | 0.2792  | 0.0062    | 0.0111   | 0.0081          | 0.0347  | 0.0007    | 0.0074   |  |
| 31.0000         | 0.0104   | 0.2792  | 0.0062    | 0.0042   | 0.0067          | 0.0347  | 0.0007    | 0.0060   |  |
| 50.0000         | 0.0076   | 0.2792  | 0.0001    | 0.0075   | 0.0050          | 0.0347  | 0.0000    | 0.0050   |  |
| 50.0000         | 0.0050   | 0.2792  | 0.0001    | 0.0048   | 0.0051          | 0.0347  | 0.0000    | 0.0051   |  |
| 98.0000         | 0.0097   | 0.2792  | 0.0000    | 0.0097   | 0.0099          | 0.0347  | 0.0000    | 0.0099   |  |
| 98.0000         | 0.0089   | 0.2792  | 0.0000    | 0.0089   | 0.0063          | 0.0347  | 0.0000    | 0.0063   |  |

**Figuur E.2** KinGUI rapport fit 3-CA in tarragrond.

```

# Trial      : TarraPMfree
# File name  : TarraPMfree IRLS SFO Par.r
# Target path : D:\UserData\Software\KingGUI\Tarra\TarraPM
# Created    : on 09 jan 2014
#            at 11:51
#            by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUII version : 2.2011.811.11535
# KinGUII Viewer  : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments    :
# # Project   : Tarragrond
# # Testsystem : Tarra veldvochtig
# # Location  : Flevopolder
# # Trial No   : 0001
# #
# #

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----
#
# Initial Value      Lower Bound      Upper Bound      Fixed
M(0) Par      :      0.1              0              Inf      False
M(0) M01      :      0.0              0              Inf      False
k      Par      :      0.1              0              Inf      False
k      M01      :      0.1              0              Inf      False
FF      Par -> M01 :      1              1              True

# -----
# Chi2 error estimation
# -----
#
# Chi2Err% :      Par      M01      All
# Kinetic model :      SFO      SFO      34.30

# -----
# Parameter estimation
# -----
#
# Degrees of Freedom : 34
#
# Parameter      Estimate      Lower CI      Upper CI      St.Dev      Prob > t
M(0) Par      :      3.22145      2.98705      3.456      0.11960      < 2e-16
M(0) M01      :      0.22489      0.13807      0.312      0.04430      6.83e-06
k      Par      :      0.20619      0.17240      0.240      0.01724      4.92e-14
k      M01      :      1.99824      1.36194      2.635      0.32465      2.71e-07
FF      Par -> sink :      0
FF      M01 -> sink :      1

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----
#
# DT50 :      Par      M01
# DT90 :      3.3617      0.3469
# Kinetic model :      SFO      SFO

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----
#
# Compartment Par      Compartment M01
# time observed err-std predicted residual observed err-std predicted residual
0.0100  2.9686  0.2804  3.2215 -0.2529  0.2566  0.0900  0.2249  0.0317
0.0100  3.0137  0.2804  3.2215 -0.2078  0.1608  0.0900  0.2249 -0.0641
0.1250  2.8949  0.2804  3.1460 -0.2511  0.2855  0.0900  0.2461  0.0394
2.0000  2.7195  0.2804  2.1372  0.5823  0.2216  0.0900  0.2432 -0.0216
2.0000  2.7281  0.2804  2.1372  0.5909  0.3245  0.0900  0.2432  0.0813
4.0000  1.5839  0.2804  1.4150  0.1689  0.1545  0.0900  0.1628 -0.0083
4.0000  1.5615  0.2804  1.4150  0.1465  0.1295  0.0900  0.1628 -0.0333
8.0000  0.1127  0.2804  0.6203 -0.5076  0.0148  0.0900  0.0714 -0.0566
8.0000  0.1069  0.2804  0.6203 -0.5134  0.0147  0.0900  0.0714 -0.0567
14.0000  0.0166  0.2804  0.1800 -0.1634  0.0008  0.0900  0.0207 -0.0199
14.0000  0.0177  0.2804  0.1800 -0.1623  0.0111  0.0900  0.0207 -0.0096
21.0000  0.0121  0.2804  0.0425 -0.0304  0.0059  0.0900  0.0049  0.0010
21.0000  0.0111  0.2804  0.0425 -0.0314  0.0063  0.0900  0.0049  0.0014
31.0000  0.0173  0.2804  0.0054  0.0119  0.0081  0.0900  0.0006  0.0075
31.0000  0.0104  0.2804  0.0054  0.0050  0.0067  0.0900  0.0006  0.0061
50.0000  0.0076  0.2804  0.0001  0.0075  0.0050  0.0900  0.0000  0.0050
50.0000  0.0050  0.2804  0.0001  0.0049  0.0051  0.0900  0.0000  0.0051
98.0000  0.0097  0.2804  0.0000  0.0097  0.0099  0.0900  0.0000  0.0099
98.0000  0.0089  0.2804  0.0000  0.0089  0.0063  0.0900  0.0000  0.0063

```

**Figuur E.3** KinGUI rapport fit chloorprofam en 3-CA in tarragrond.

```

# Trial          : BouwvoorP
# File name     : BouwvoorP IRLS SFO Par.r
# Target path   : D:\UserData\Software\KingGUI\Bouwvoor\BouwvoorP
# Created       : on 17 dec 2013
#               : at 04:08
#               : by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUII version : 2.2011.811.11535
# KinGUII Viewer  : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments      :
# # Project     : Tarragrond
# # Testsystem  : Bouwvoor
# # Location    : Flevopolder
# # Trial No     : 0001
# #
# #

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----

```

|      |     | Initial Value | Lower Bound | Upper Bound | Fixed |
|------|-----|---------------|-------------|-------------|-------|
| M(0) | Par | 0.1           | 0           | Inf         | False |
| k    | Par | 0.1           | 0           | Inf         | False |

```

# -----
# Chi2 error estimation
# -----

```

|               | Par   | All   |
|---------------|-------|-------|
| Chi2Err%      | 9.483 | 9.483 |
| Kinetic model | SFO   |       |

```

# -----
# Parameter estimation
# -----

```

| Degrees of Freedom : 17 |             |          |          |          |          |          |
|-------------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Parameter               |             | Estimate | Lower CI | Upper CI | St.Dev   | Prob > t |
| M(0)                    | Par         | 2.525304 | 2.373780 | 2.677    | 0.077309 | < 2e-16  |
| k                       | Par         | 0.061625 | 0.052099 | 0.071    | 0.004861 | 2.16e-10 |
| FF                      | Par -> sink | 1        |          |          |          |          |

```

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----

```

|               | Par     |
|---------------|---------|
| DT50          | 11.2478 |
| DT90          | 37.3643 |
| Kinetic model | SFO     |

```

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----

```

| Compartment | Par      |         |           |          |  |
|-------------|----------|---------|-----------|----------|--|
| time        | observed | err-std | predicted | residual |  |
| 0.0100      | 2.6741   | 0.1642  | 2.5237    | 0.1504   |  |
| 0.0100      | 2.4273   | 0.1642  | 2.5237    | -0.0964  |  |
| 0.1250      | 2.2912   | 0.1642  | 2.5059    | -0.2147  |  |
| 2.0000      | 1.8784   | 0.1642  | 2.2325    | -0.3541  |  |
| 2.0000      | 2.2544   | 0.1642  | 2.2325    | 0.0219   |  |
| 4.0000      | 2.2301   | 0.1642  | 1.9736    | 0.2565   |  |
| 4.0000      | 2.0762   | 0.1642  | 1.9736    | 0.1026   |  |
| 8.0000      | 1.8632   | 0.1642  | 1.5424    | 0.3208   |  |
| 8.0000      | 1.7131   | 0.1642  | 1.5424    | 0.1707   |  |
| 14.0000     | 1.1214   | 0.1642  | 1.0657    | 0.0557   |  |
| 14.0000     | 1.0072   | 0.1642  | 1.0657    | -0.0585  |  |
| 21.0000     | 0.4783   | 0.1642  | 0.6923    | -0.2140  |  |
| 21.0000     | 0.5214   | 0.1642  | 0.6923    | -0.1709  |  |
| 31.0000     | 0.3361   | 0.1642  | 0.3738    | -0.0377  |  |
| 31.0000     | 0.2795   | 0.1642  | 0.3738    | -0.0943  |  |
| 50.0000     | 0.0809   | 0.1642  | 0.1159    | -0.0350  |  |
| 50.0000     | 0.1073   | 0.1642  | 0.1159    | -0.0086  |  |
| 98.0000     | 0.0587   | 0.1642  | 0.0060    | 0.0527   |  |
| 98.0000     | 0.0698   | 0.1642  | 0.0060    | 0.0638   |  |

**Figuur E.4** KinGUI rapport fit chloorprofam in bouwvoorgrond.

```

# Trial      : BouwvoorPM
# File name  : BouwvoorPM IRLS SFO Par.r
# Target path : D:\UserData\Software\KingGUI\Bouwvoor\BouwvoorPM
# Created    : on 09 jan 2014
#            at 10:49
#            by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUI version : 2.2011.811.11535
# KinGUI Viewer : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments    :
# # Project   : Tarragrond
# # Testsystem : Bouwvoor
# # Location  : Flevopolder
# # Trial No   : 0001
# #
# #

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----
# Initial Value      Lower Bound      Upper Bound      Fixed
M(0) Met      :      0.0572      0.0572      Inf      False
k Met      :      0.1000      0.0000      Inf      False
M(0) Par      :      2.525304
k Par      :      0.061625      True
FF Par -> Met :      1.000000      True

# -----
# Chi2 error estimation
# -----
# Chi2Err% :      Par      Met      All
Kinetic model :      SFO      SFO      13.065

# -----
# Parameter estimation
# -----
# Degrees of Freedom : 36
# Parameter      Estimate      Lower CI      Upper CI      St.Dev      Prob > t
M(0) Met      :      0.44562      0.33847      0.553      0.05467      5.40e-10
k Met      :      0.36852      0.28650      0.451      0.04185      8.27e-11
FF Par -> sink :      0
FF Met -> sink :      1

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----
# Par      Met
DT50 :      11.2478      1.8809
DT90 :      37.3645      6.2481
Kinetic model :      SFO      SFO

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----
# Compartment Par      Compartment Met
time observed err-std predicted residual observed err-std predicted residual
0.0100 2.6741 0.1642 2.5253 0.1488 0.4601 0.0975 0.4456 0.0145
0.0100 2.4273 0.1642 2.5253 -0.0980 0.3949 0.0975 0.4456 -0.0507
0.1250 2.2912 0.1642 2.5075 -0.2163 0.3253 0.0975 0.4446 -0.1193
2.0000 1.8784 0.1642 2.2339 -0.3555 0.4383 0.0975 0.4190 0.0193
2.0000 2.2544 0.1642 2.2339 0.0205 0.7468 0.0975 0.4190 0.3278
4.0000 2.2301 0.1642 1.9748 0.2553 0.2281 0.0975 0.3824 -0.1543
4.0000 2.0762 0.1642 1.9748 0.1014 0.4944 0.0975 0.3824 0.1120
8.0000 1.8632 0.1642 1.5434 0.3198 0.2930 0.0975 0.3067 -0.0137
8.0000 1.7131 0.1642 1.5434 0.1697 0.2025 0.0975 0.3067 -0.1042
14.0000 1.1214 0.1642 1.0663 0.0551 0.1896 0.0975 0.2138 -0.0242
14.0000 1.0072 0.1642 1.0663 -0.0591 0.2174 0.0975 0.2138 0.0036
21.0000 0.4783 0.1642 0.6927 -0.2144 0.0642 0.0975 0.1391 -0.0749
21.0000 0.5214 0.1642 0.6927 -0.1713 0.1308 0.0975 0.1391 -0.0083
31.0000 0.3361 0.1642 0.3740 -0.0379 0.0367 0.0975 0.0751 -0.0384
31.0000 0.2795 0.1642 0.3740 -0.0945 0.0699 0.0975 0.0751 -0.0052
50.0000 0.0809 0.1642 0.1160 -0.0351 0.0147 0.0975 0.0233 -0.0086
50.0000 0.1073 0.1642 0.1160 -0.0087 0.0143 0.0975 0.0233 -0.0090
98.0000 0.0587 0.1642 0.0060 0.0527 0.0144 0.0975 0.0012 0.0132
98.0000 0.0698 0.1642 0.0060 0.0638 0.0146 0.0975 0.0012 0.0134

```

**Figuur E.5** KinGUI rapport fit 3-CA in bouwvoorgrond.

```

# Trial      : BouwvoorPMfree
# File name : BouwvoorPMfree IRLS SFO Par.r
# Target path : D:\UserData\Software\KingGUI\Bouwvoor\BouwvoorPM
# Created    : on 09 jan 2014
#           : at 11:24
#           : by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUI version : 2.2011.811.11535
# KinGUI Viewer : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments :
# # Project : Tarragrond
# # Testsystem : Bouwvoor
# # Location : Flevopolder
# # Trial No : 0001
# #
# #

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----
# Initial Value Lower Bound Upper Bound Fixed
M(0) Par : 0.1 0 Inf False
M(0) Met : 0.0 0 Inf False
k Par : 0.1 0 Inf False
k Met : 0.1 0 Inf False
FF Par -> Met : 1 True

# -----
# Chi2 error estimation
# -----
# Chi2Err% : Par Met All
# Kinetic model : SFO SFO 13.380

# -----
# Parameter estimation
# -----
# Degrees of Freedom : 34
# Parameter Estimate Lower CI Upper CI St.Dev Prob > t
M(0) Par : 2.526326 2.408571 2.644 0.060080 < 2e-16
M(0) Met : 0.445357 0.258358 0.632 0.095409 2.31e-05
k Par : 0.061908 0.054475 0.069 0.003792 < 2e-16
k Met : 0.369394 0.223000 0.516 0.074692 1.01e-05
FF Par -> sink : 0
FF Met -> sink : 1

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----
# DT50 : Par Met
# DT90 : 11.1965 1.8764
# Kinetic model : SFO SFO 6.2334

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----
# Compartment Par Compartment Met
# time observed err-std predicted residual observed err-std predicted residual
0.0100 2.6741 0.1647 2.5263 0.1478 0.4601 0.2129 0.4454 0.0147
0.0100 2.4273 0.1647 2.5263 -0.0990 0.3949 0.2129 0.4454 -0.0505
0.1250 2.2912 0.1647 2.5084 -0.2172 0.3253 0.2129 0.4444 -0.1191
2.0000 1.8784 0.1647 2.2335 -0.3551 0.4383 0.2129 0.4193 0.0190
2.0000 2.2544 0.1647 2.2335 0.0209 0.7468 0.2129 0.4193 0.3275
4.0000 2.2301 0.1647 1.9734 0.2567 0.2281 0.2129 0.3828 -0.1547
4.0000 2.0762 0.1647 1.9734 0.1028 0.4944 0.2129 0.3828 0.1116
8.0000 1.8632 0.1647 1.5405 0.3227 0.2930 0.2129 0.3069 -0.0139
8.0000 1.7131 0.1647 1.5405 0.1726 0.2025 0.2129 0.3069 -0.1044
14.0000 1.1214 0.1647 1.0626 0.0588 0.1896 0.2129 0.2136 -0.0240
14.0000 1.0072 0.1647 1.0626 -0.0554 0.2174 0.2129 0.2136 0.0038
21.0000 0.4783 0.1647 0.6889 -0.2106 0.0642 0.2129 0.1387 -0.0745
21.0000 0.5214 0.1647 0.6889 -0.1675 0.1308 0.2129 0.1387 -0.0079
31.0000 0.3361 0.1647 0.3709 -0.0348 0.0367 0.2129 0.0747 -0.0380
31.0000 0.2795 0.1647 0.3709 -0.0914 0.0699 0.2129 0.0747 -0.0048
50.0000 0.0809 0.1647 0.1144 -0.0335 0.0147 0.2129 0.0230 -0.0083
50.0000 0.1073 0.1647 0.1144 -0.0071 0.0143 0.2129 0.0230 -0.0087
98.0000 0.0587 0.1647 0.0059 0.0528 0.0144 0.2129 0.0012 0.0132
98.0000 0.0698 0.1647 0.0059 0.0639 0.0146 0.2129 0.0012 0.0134

```

**Figuur E.6** KinGUI rapport fit chloorprofam en 3-CA in bouwvoorgrond.



```

# Trial      : TarraWVP
# File name  : TarraWVP IRLS SFO Par.r
# Target path : D:\UserData\Software\KingGUI\TarraWV\TarraWVP
# Created    : on 17 dec 2013
#            at 04:22
#            by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUII version : 2.2011.811.11535
# KinGUII Viewer  : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments    :
# # Project   : Tarragrond
# # Testsystem : Tarra waterverzadigd
# # Location  : Flevopolder
# # Trial No   : 0001
# #
# #

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----

```

|      |     | Initial Value | Lower Bound | Upper Bound | Fixed |
|------|-----|---------------|-------------|-------------|-------|
| M(0) | Par | 0.1           | 0           | Inf         | False |
| k    | Par | 0.1           | 0           | Inf         | False |

```

# -----
# Chi2 error estimation
# -----

```

|               | Par   | All   |
|---------------|-------|-------|
| Chi2Err%      | 7.959 | 7.959 |
| Kinetic model | SFO   |       |

```

# -----
# Parameter estimation
# -----

```

| Degrees of Freedom : 14 |             |          |          |          |          |          |
|-------------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Parameter               |             | Estimate | Lower CI | Upper CI | St.Dev   | Prob > t |
| M(0)                    | Par         | 2.457774 | 2.234883 | 2.681    | 0.113722 | 1.88e-12 |
| k                       | Par         | 0.014598 | 0.008792 | 0.020    | 0.002962 | 0.000111 |
| FF                      | Par -> sink | 1        |          |          |          |          |

```

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----

```

|               | Par      |
|---------------|----------|
| DT50          | 47.4817  |
| DT90          | 157.7309 |
| Kinetic model | SFO      |

```

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----

```

| time    | observed | err-std | predicted | residual |
|---------|----------|---------|-----------|----------|
| 0.0100  | 2.6669   | 0.2845  | 2.4574    | 0.2095   |
| 0.0100  | 2.6243   | 0.2845  | 2.4574    | 0.1669   |
| 0.0830  | 1.9241   | 0.2845  | 2.4548    | -0.5307  |
| 2.0000  | 2.0737   | 0.2845  | 2.3871    | -0.3134  |
| 2.0000  | 2.5505   | 0.2845  | 2.3871    | 0.1634   |
| 4.0000  | 2.3361   | 0.2845  | 2.3184    | 0.0177   |
| 4.0000  | 2.3798   | 0.2845  | 2.3184    | 0.0614   |
| 8.0000  | 2.4487   | 0.2845  | 2.1869    | 0.2618   |
| 14.0000 | 2.1114   | 0.2845  | 2.0035    | 0.1079   |
| 14.0000 | 2.2413   | 0.2845  | 2.0035    | 0.2378   |
| 21.0000 | 1.3796   | 0.2845  | 1.8089    | -0.4293  |
| 21.0000 | 2.0953   | 0.2845  | 1.8089    | 0.2864   |
| 31.0000 | 1.8095   | 0.2845  | 1.5632    | 0.2463   |
| 31.0000 | 0.9938   | 0.2845  | 1.5632    | -0.5694  |
| 50.0000 | 1.1507   | 0.2845  | 1.1845    | -0.0338  |
| 98.0000 | 0.7421   | 0.2845  | 0.5878    | 0.1543   |

**Figuur E.7** KinGUI rapport fit chloorprofam in waterverzadigde tarragrond.

```

File name      : TarraWVPM IRLS SFO Par.r
# Target path  : D:\UserData\Software\KingGUI\TarraWV\TarraWVPM
# Created      : on 10 jan 2014
#              at 12:09
#              by beltm001 on L0118941(4CPUs)
# KinGUII version : 2.2011.811.11535
# KinGUII Viewer  : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments      :
# # Project      : Tarragrond
# # Testsystem    : Tarra waterverzadigd
# # Location      : Flevopolder
# # Trial No       : 0001
# #
# #

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----
# Initial Value      Lower Bound      Upper Bound      Fixed
M(0) M01            :      0.0572      0.0572      Inf      False
k      M01            :      0.1000      0.0000      Inf      False
M(0) Par            :      2.457777
k      Par            :      0.014598      True
FF      Par -> M01    :      1.000000      True

# -----
# Chi2 error estimation
# -----
# Par      M01      All
Chi2Err% :      7.685      11.245      10.328
Kinetic model :      SFO      SFO

# -----
# Parameter estimation
# -----
Degrees of Freedom : 32
Parameter      Estimate      Lower CI      Upper CI      St.Dev      Prob > t
M(0) M01            :      0.44010      0.28311      0.597      0.08010      2.36e-06
k      M01            :      0.08585      0.04890      0.123      0.01885      3.62e-05
FF      Par -> sink    :      0
FF      M01 -> sink    :      1

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----
# Par      M01
DT50 :      47.4823      8.0740
DT90 :      157.7329      26.8213
Kinetic model :      SFO      SFO

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----
# Compartment Par      Compartment M01
time observed err-std predicted residual observed err-std predicted residual
0.0100 2.6669 0.2832 2.4578 0.2091 0.5848 0.2391 0.4401 0.1447
0.0100 2.6243 0.2832 2.4578 0.1665 0.4747 0.2391 0.4401 0.0346
0.0830 1.9241 0.2832 2.4552 -0.5311 0.3402 0.2391 0.4400 -0.0998
2.0000 2.0737 0.2832 2.3874 -0.3137 0.2813 0.2391 0.4356 -0.1543
2.0000 2.5505 0.2832 2.3874 0.1631 0.5183 0.2391 0.4356 0.0827
4.0000 2.3361 0.2832 2.3187 0.0174 0.3278 0.2391 0.4300 -0.1022
4.0000 2.3798 0.2832 2.3187 0.0611 0.4626 0.2391 0.4300 0.0326
8.0000 2.4487 0.2832 2.1872 0.2615 0.3904 0.2391 0.4162 -0.0258
8.0000 2.4487 0.2832 2.1872 0.2615 0.4879 0.2391 0.4162 0.0717
14.0000 2.1114 0.2832 2.0038 0.1076 0.3919 0.2391 0.3914 0.0005
14.0000 2.2413 0.2832 2.0038 0.2375 0.4476 0.2391 0.3914 0.0562
21.0000 1.3796 0.2832 1.8091 -0.4295 0.2574 0.2391 0.3602 -0.1028
21.0000 2.0953 0.2832 1.8091 0.2862 0.4019 0.2391 0.3602 0.0417
31.0000 1.8095 0.2832 1.5634 0.2461 0.3704 0.2391 0.3159 0.0545
31.0000 0.9938 0.2832 1.5634 -0.5696 0.2584 0.2391 0.3159 -0.0575
50.0000 1.1507 0.2832 1.1847 -0.0340 0.2235 0.2391 0.2419 -0.0184
98.0000 0.7421 0.2832 0.5879 0.1542 0.2175 0.2391 0.1204 0.0971

```

**Figuur E.8** KinGUI rapport fit 3-CA in waterverzadigde tarragrond.

```

# Trial      : TarraWVPMfree
# File name  : TarraWVPMfree IRLS SFO Par.r
# Target path : D:\UserData\Software\KingGUI\TarraWV\TarraWVPM
# Created    : on 10 jan 2014
#            at 12:31
#            by beltm001 on L0118941 (4CPUs)
# KinGUI version : 2.2011.811.11535
# KinGUI Viewer  : 2.2011.811.11502
# Sourcefunctions : 1.2011.811.1530
# Comments    :
# # Project   : Tarragrond
# # Testsystem : Tarra waterverzadigd
# # Location  : Flevopolder
# # Trial No   : 0001
# #
# #

# =====
# Results of the kinetic evaluation
# =====

# -----
# Initial values
# -----

```

|      |            | Initial Value | Lower Bound | Upper Bound | Fixed |
|------|------------|---------------|-------------|-------------|-------|
| M(0) | Par        | 0.1           | 0           | Inf         | False |
| M(0) | M01        | 0.0           | 0           | Inf         | False |
| k    | Par        | 0.1           | 0           | Inf         | False |
| k    | M01        | 0.1           | 0           | Inf         | False |
| FF   | Par -> M01 | 1             |             |             | True  |

```

# -----
# Chi2 error estimation
# -----

```

|               | Par   | M01    | All    |
|---------------|-------|--------|--------|
| Chi2Err%      | 8.046 | 11.248 | 10.576 |
| Kinetic model | SFO   | SFO    |        |

```

# -----
# Parameter estimation
# -----

```

| Degrees of Freedom : 30 |             |   | Estimate | Lower CI | Upper CI | St.Dev   | Prob > t |
|-------------------------|-------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| M(0)                    | Par         | : | 2.476930 | 2.318518 | 2.635    | 0.080824 | < 2e-16  |
| M(0)                    | M01         | : | 0.440605 | 0.262663 | 0.619    | 0.090788 | 1.76e-05 |
| k                       | Par         | : | 0.014609 | 0.010430 | 0.019    | 0.002132 | 6.63e-08 |
| k                       | M01         | : | 0.086631 | 0.040093 | 0.133    | 0.023745 | 0.000497 |
| FF                      | Par -> sink | : | 0        |          |          |          |          |
| FF                      | M01 -> sink | : | 1        |          |          |          |          |

```

# -----
# DT50 and DT90 values
# -----

```

|               | Par      | M01     |
|---------------|----------|---------|
| DT50          | 47.4458  | 8.0011  |
| DT90          | 157.6114 | 26.5792 |
| Kinetic model | SFO      | SFO     |

```

# -----
# Measured vs. predicted values
# -----

```

| Compartment Par |          |         |           |          | Compartment M01 |         |           |          |  |
|-----------------|----------|---------|-----------|----------|-----------------|---------|-----------|----------|--|
| time            | observed | err-std | predicted | residual | observed        | err-std | predicted | residual |  |
| 0.0100          | 2.6669   | 0.2855  | 2.4769    | 0.1900   | 0.5848          | 0.2669  | 0.4406    | 0.1442   |  |
| 0.0100          | 2.6243   | 0.2855  | 2.4769    | 0.1474   | 0.4747          | 0.2669  | 0.4406    | 0.0341   |  |
| 0.0830          | 1.9241   | 0.2855  | 2.4743    | -0.5502  | 0.3402          | 0.2669  | 0.4405    | -0.1003  |  |
| 2.0000          | 2.0737   | 0.2855  | 2.4060    | -0.3323  | 0.2813          | 0.2669  | 0.4360    | -0.1547  |  |
| 2.0000          | 2.5505   | 0.2855  | 2.4060    | 0.1445   | 0.5183          | 0.2669  | 0.4360    | 0.0823   |  |
| 4.0000          | 2.3361   | 0.2855  | 2.3367    | -0.0006  | 0.3278          | 0.2669  | 0.4302    | -0.1024  |  |
| 4.0000          | 2.3798   | 0.2855  | 2.3367    | 0.0431   | 0.4626          | 0.2669  | 0.4302    | 0.0324   |  |
| 8.0000          | 2.4487   | 0.2855  | 2.2040    | 0.2447   | 0.3904          | 0.2669  | 0.4161    | -0.0257  |  |
| 8.0000          | 2.4487   | 0.2855  | 2.2040    | 0.2447   | 0.4879          | 0.2669  | 0.4161    | 0.0718   |  |
| 14.0000         | 2.1114   | 0.2855  | 2.0191    | 0.0923   | 0.3919          | 0.2669  | 0.3912    | 0.0007   |  |
| 14.0000         | 2.2413   | 0.2855  | 2.0191    | 0.2222   | 0.4476          | 0.2669  | 0.3912    | 0.0564   |  |
| 21.0000         | 1.3796   | 0.2855  | 1.8228    | -0.4432  | 0.2574          | 0.2669  | 0.3597    | -0.1023  |  |
| 21.0000         | 2.0953   | 0.2855  | 1.8228    | 0.2725   | 0.4019          | 0.2669  | 0.3597    | 0.0422   |  |
| 31.0000         | 1.8095   | 0.2855  | 1.5750    | 0.2345   | 0.3704          | 0.2669  | 0.3153    | 0.0551   |  |
| 31.0000         | 0.9938   | 0.2855  | 1.5750    | -0.5812  | 0.2584          | 0.2669  | 0.3153    | -0.0569  |  |

**Figuur E.9** KinGUI rapport fit chloorprofam en 3-CA in waterverzadigde tarragrond.

## Bijlage 6 Data adsorptie experimenten

Tabel F1

Data adsorptie experiment 3-CA aan tarragrond.

| monstercode    | massa 3-CA in natte grond na aftappen water | massa 3-CA in afgetapt water | concentratie 3-CA in afgetapt water | massa water in natte grond | massa 3-CA in water in natte grond | massa 3-CA geadsorbeerd aan grond | massa droge grond | massa 3-CA geadsorbeerd aan grond per gram droge grond | totale massa in grond en water |
|----------------|---------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
|                | (µg)                                        | (µg)                         | (µg/mL)                             | (g)                        | (µg)                               | (µg)                              | (g)               | (µg/g)                                                 | (µg)                           |
| Ads-T-1        | 3,658                                       | 0,802                        | 0,053                               | 14,002                     | 0,748                              | 2,910                             | 30,248            | 0,096                                                  | 4,459                          |
| Ads-T-2        | 3,533                                       | 0,758                        | 0,050                               | 14,411                     | 0,717                              | 2,816                             | 30,199            | 0,093                                                  | 4,291                          |
| Ads-T-3        | 3,817                                       | 0,811                        | 0,054                               | 14,371                     | 0,771                              | 3,046                             | 30,169            | 0,101                                                  | 4,627                          |
| Ads-T-4        | 7,396                                       | 1,462                        | 0,100                               | 14,892                     | 1,485                              | 5,911                             | 30,128            | 0,196                                                  | 8,858                          |
| Ads-T-5        | 7,490                                       | 1,692                        | 0,112                               | 14,568                     | 1,638                              | 5,852                             | 30,332            | 0,193                                                  | 9,182                          |
| Ads-T-6        | 7,486                                       | 1,559                        | 0,106                               | 15,034                     | 1,600                              | 5,886                             | 30,006            | 0,196                                                  | 9,045                          |
| Ads-T-7        | 31,054                                      | 7,802                        | 0,661                               | 17,898                     | 11,834                             | 19,220                            | 30,102            | 0,638                                                  | 38,857                         |
| Ads-T-8        | 33,046                                      | 8,504                        | 0,576                               | 14,919                     | 8,596                              | 24,450                            | 30,151            | 0,811                                                  | 41,549                         |
| Ads-T-9        | 29,249                                      | 8,932                        | 0,593                               | 14,247                     | 8,444                              | 20,805                            | 30,203            | 0,689                                                  | 38,180                         |
| Ads-T-10       | 59,815                                      | 16,303                       | 1,085                               | 13,760                     | 14,935                             | 44,879                            | 30,220            | 1,485                                                  | 76,117                         |
| Ads-T-11       | 62,831                                      | 17,780                       | 1,174                               | 14,524                     | 17,046                             | 45,785                            | 30,206            | 1,516                                                  | 80,611                         |
| Ads-T-12       | 62,337                                      | 19,532                       | 1,294                               | 14,398                     | 18,623                             | 43,713                            | 30,292            | 1,443                                                  | 81,869                         |
| Ads-T-13       | 296,940                                     | 114,541                      | 7,867                               | 15,007                     | 118,061                            | 178,879                           | 30,363            | 5,891                                                  | 411,481                        |
| Ads-T-14       | 283,363                                     | 113,438                      | 7,727                               | 14,951                     | 115,531                            | 167,832                           | 30,279            | 5,543                                                  | 396,801                        |
| Ads-T-15       | 291,226                                     | 120,857                      | 7,853                               | 13,639                     | 107,106                            | 184,119                           | 30,311            | 6,074                                                  | 412,082                        |
| Ads-T-blanco 1 | 0,122                                       | 0,023                        | 0,002                               | 14,556                     | 0,022                              | 0,100                             | 30,284            | 0,003                                                  | 0,144                          |
| Ads-T-blanco 2 | 0,086                                       | 0,024                        | 0,002                               | 14,602                     | 0,023                              | 0,062                             | 30,248            | 0,002                                                  | 0,110                          |
| Ads-T-blanco 3 | 0,085                                       | 0,019                        | 0,001                               | 14,567                     | 0,019                              | 0,066                             | 30,423            | 0,002                                                  | 0,104                          |

Tabel F2

Data adsorptie experiment 3-CA aan bouwvoorgrond.

| monstercode     | massa 3-CA in natte grond na aftappen water | massa 3-CA in afgetapt water | concentratie 3-CA in afgetapt water | massa water in natte grond | massa 3-CA in water in natte grond | massa 3-CA geadsorbeerd aan grond | massa droge grond | massa 3-CA geadsorbeerd aan grond per gram droge grond | totale massa in grond en water |
|-----------------|---------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
|                 | (µg)                                        | (µg)                         | (µg/mL)                             | (g)                        | (µg)                               | (µg)                              | (g)               | (µg/g)                                                 | (µg)                           |
| Ads-BV-1        | 2,971                                       | 0,251                        | 0,045                               | 24,060                     | 1,093                              | 1,878                             | 29,990            | 0,063                                                  | 3,222                          |
| Ads-BV-2        | 3,508                                       | 0,239                        | 0,052                               | 24,280                     | 1,266                              | 2,242                             | 29,760            | 0,075                                                  | 3,747                          |
| Ads-BV-3        | 2,711                                       | 0,199                        | 0,046                               | 25,166                     | 1,154                              | 1,557                             | 30,144            | 0,052                                                  | 2,910                          |
| Ads-BV-4        | 5,662                                       | 0,437                        | 0,087                               | 24,591                     | 2,130                              | 3,532                             | 30,059            | 0,118                                                  | 6,100                          |
| Ads-BV-5        | 6,643                                       | 0,498                        | 0,096                               | 24,396                     | 2,338                              | 4,304                             | 30,014            | 0,143                                                  | 7,141                          |
| Ads-BV-6        | 5,733                                       | 0,438                        | 0,083                               | 24,286                     | 2,019                              | 3,713                             | 30,024            | 0,124                                                  | 6,171                          |
| Ads-BV-7        | 31,658                                      | 2,899                        | 0,564                               | 24,831                     | 14,003                             | 17,655                            | 30,109            | 0,586                                                  | 34,557                         |
| Ads-BV-8        | 29,748                                      | 2,748                        | 0,554                               | 24,831                     | 13,755                             | 15,993                            | 30,059            | 0,532                                                  | 32,495                         |
| Ads-BV-9        | 29,862                                      | 2,778                        | 0,573                               | 24,768                     | 14,187                             | 15,675                            | 30,062            | 0,521                                                  | 32,640                         |
| Ads-BV-10       | 63,448                                      | 5,891                        | 1,240                               | 24,878                     | 30,856                             | 32,592                            | 30,092            | 1,083                                                  | 69,339                         |
| Ads-BV-11       | 67,877                                      | 5,849                        | 1,140                               | 24,464                     | 27,893                             | 39,984                            | 30,086            | 1,329                                                  | 73,726                         |
| Ads-BV-12       | 63,569                                      | 5,731                        | 1,305                               | 25,237                     | 32,946                             | 30,623                            | 30,243            | 1,013                                                  | 69,300                         |
| Ads-BV-13       | 315,299                                     | 36,003                       | 7,215                               | 24,574                     | 177,298                            | 138,002                           | 30,216            | 4,567                                                  | 351,302                        |
| Ads-BV-14       | 307,155                                     | 33,221                       | 6,401                               | 24,494                     | 156,785                            | 150,370                           | 30,326            | 4,958                                                  | 340,376                        |
| Ads-BV-15       | 297,220                                     | 31,630                       | 7,013                               | 25,140                     | 176,314                            | 120,906                           | 30,020            | 4,027                                                  | 328,850                        |
|                 |                                             | 0,000                        |                                     |                            |                                    |                                   |                   |                                                        |                                |
| Ads-BV-blanco 1 | 0,149                                       | 0,007                        | 0,001                               | 24,852                     | 0,031                              | 0,118                             | 29,988            | 0,004                                                  | 0,157                          |
| Ads-BV-blanco 2 | 0,093                                       | 0,010                        | 0,002                               | 24,728                     | 0,052                              | 0,042                             | 30,052            | 0,001                                                  | 0,104                          |
| Ads-BV-blanco 3 | 0,081                                       | 0,007                        | 0,001                               | 24,953                     | 0,037                              | 0,044                             | 30,037            | 0,001                                                  | 0,088                          |

## Bijlage 7 Resultaten fitprogramma adsorptie van 3-CA

```
%CD 'M:/'
"Berekening van regressielijnen en standaardafwijking voor sorptie"
"CW = mg/liter, Csed = mg/kg, Cref = 1 mg/liter"
"3-CA sorptie (15 min) tarra 20013(SWV E2504)"
VARIATE [NVALUES=15] CW,Csoil,LOGCW,LOGCsoil
CALCULATE Cref=1
READ CW,Csoil

0,0534 0,0962
0,0498 0,0932
0,0536 0,1010
0,0997 0,1962
0,1124 0,1929
0,1064 0,1962
0,6612 0,6385
0,5761 0,8109
0,5927 0,6888
1,0854 1,4851
1,1736 1,5158
1,2935 1,4430
7,8668 5,8914
7,7274 5,5428
7,8529 6,0744:

CALCULATE LOGCW=LOG(CW/Cref)
CALCULATE LOGCsoil=LOG(Csoil)
MODEL LOGCsoil
FIT LOGCW
STOP
```

**Figuur G.1** Invoerbestand adsorptie 3-CA aan tarragrond.



```

%CD 'M:/'
"Berekening van regressielijnen en standaardafwijking voor sorptie"
"CW = mg/liter, Csed = mg/kg, Cref = 1 mg/liter"
"3-CA sorptie (15min) bouwvoor 2013(SWV E2504)"
VARIATE [NVALUES=15] CW,Csoil,LOGCW,LOGCsoil
CALCULATE Cref=1
READ CW,Csoil

0,0454 0,0626
0,0521 0,0753
0,0458 0,0517
0,0866 0,1175
0,0958 0,1434
0,0831 0,1237
0,5639 0,5864
0,5539 0,532
0,5728 0,5214
1,2403 1,0831
1,1402 1,329
1,3055 1,0126
7,2150 4,5671
6,4010 4,9585
7,0133 4,0275:

CALCULATE LOGCW=LOG(CW/Cref)
CALCULATE LOGCsoil=LOG(Csoil)
MODEL LOGCsoil
FIT LOGCW
STOP

```

**Figuur G.3** Invoerbestand adsorptie 3-CA aan bouwvoorgrond.



14 November 2013 10:26:48

| Identifier | Minimum | Mean  | Maximum | Values | Missing |      |
|------------|---------|-------|---------|--------|---------|------|
| CW         | 0,04540 | 1,761 | 7,215   | 15     | 0       | Skew |
| Csoil      | 0,05170 | 1,279 | 4,958   | 15     | 0       |      |

```

25
26 CALCULATE LOGCW=LOG(CW/Cref)
27 CALCULATE LOGCsoil=LOG(Csoil)
28 MODEL LOGCsoil
29 FIT LOGCW

```

## Regression analysis

Response variate: LOGCsoil  
Fitted terms: Constant, LOGCW

### Summary of analysis

| Source     | d, f, | s, s,   | m, s,    | v, r,   |
|------------|-------|---------|----------|---------|
| Regression | 1     | 34,9375 | 34,93746 | 1871,08 |
| Residual   | 13    | 0,2427  | 0,01867  |         |
| Total      | 14    | 35,1802 | 2,51287  |         |

Percentage variance accounted for 99,3  
Standard error of observations is estimated to be 0,137,

```
* MESSAGE: the following units have large standardized residuals,
```

| Unit | Response | Residual |
|------|----------|----------|
| 3    | -2,962   | -2,01    |
| 11   | 0,284    | 2,07     |

### Estimates of parameters

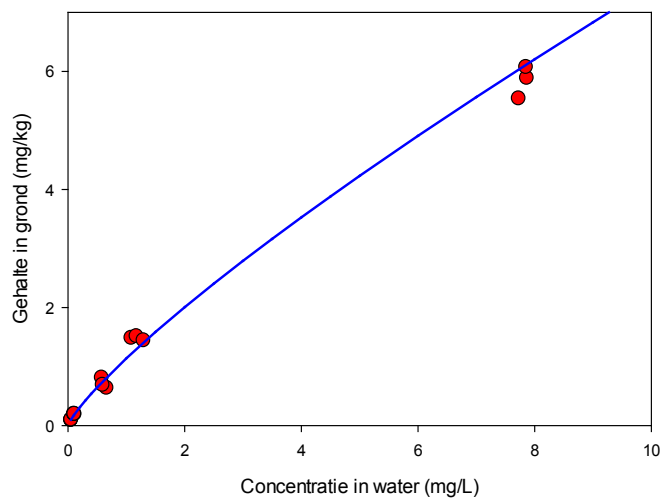
| Parameter | estimate | s,e    | t(13) |
|-----------|----------|--------|-------|
| Constant  | -0,0975  | 0,0385 | -2,54 |
| LOGCW     | 0,8482   | 0,0196 | 43,26 |

```
30 STOP
```

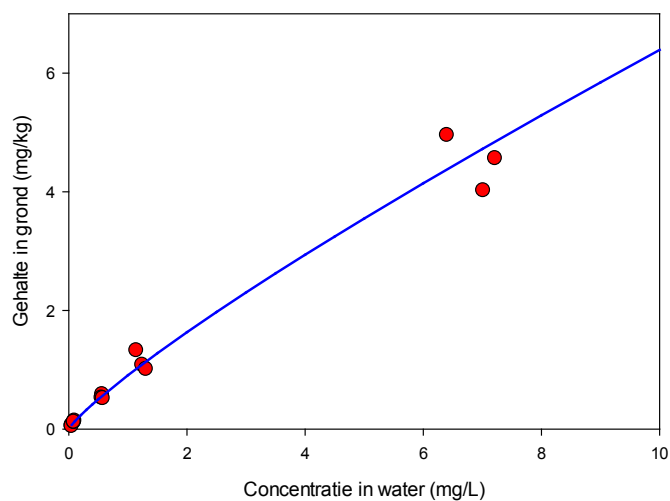
```
***** End of job, Current data space: 1 block, peak usage 1% at line 30,
```

**Figuur G.4** Uitvoerbestand adsorptie 3-CA aan bouwvoorgrond.

## Bijlage 8 Resultaten fitten adsorptieparameters



**Figuur H.1** Gehalten 3-CA als functie van concentratie in oplossing gemeten, en gefit voor tarragrond, lineair uitgezet. De gefitte curve met adsorptiecoëfficiënt  $K_f = 1,14$  L/kg, en Freundlich exponent  $N = 0,82$ .



**Figuur H.2** Gehalten 3-CA als functie van concentratie in oplossing gemeten, en gefit voor bouwvoorgrond, lineair uitgezet. De gefitte curve met adsorptiecoëfficiënt  $K_f = 0,91$  L/kg, en Freundlich exponent  $N = 0,85$ .

## Bijlage 9 Resultaten uitloogproeven

Uit het vochtgehalte in de waterverzadigde kolommen is het porievolume direct berekend uit het vochtgehalte van de grond:  $\text{volume \%} = \text{gewicht \%} \times \text{droge bulkdichtheid}$ . Om het porievolume in de onverzadigde kolommen te berekenen is de soortelijke dichtheid van de grond berekend uit de gegevens van de waterverzadigde grond:  $\text{soortelijke dichtheid (kg/L)} = \text{droge bulkdichtheid} / (1 - 0,01 \times \text{volume \%})$ . De soortelijke dichtheid van de grond in kolom III was 2,534 kg/L, en in kolom IV 2,365 kg/L. Met het gemiddelde van deze twee 2,449 kg/L is het porievolume van kolom I en kolom II berekend:  $(1 - (\text{droge bulkdichtheid} / \text{soortelijke dichtheid})) \times \text{volume kolom (0,436 L)}$ .

Tabel I1

*Waterhuishouding kolommen gevuld met tarragrond.*

|                                                                                               | Onverzadigd<br>Kolom I | Onverzadigd<br>Kolom II | Waterverzadigd<br>Kolom III | Waterverzadigd<br>Kolom IV |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| <b>Voor proef</b>                                                                             |                        |                         |                             |                            |
| Massa grond (kg)<br>(droge gezeefde grond, met<br>vochtgehalte van 2,02%, s,d,<br>0,02%, n=4) | 0,582                  | 0,562                   | 0,575                       | 0,554                      |
| Massa grond droog (kg)                                                                        | 0,570                  | 0,551                   | 0,564                       | 0,543                      |
| Bulkdichtheid grond (kg/L)<br>(volume 0,436 L)                                                | 1,308                  | 1,263                   | 1,293                       | 1,245                      |
| <b>Na proef</b>                                                                               |                        |                         |                             |                            |
| <b>Massa grond (kg)</b>                                                                       |                        |                         |                             |                            |
| bovenste helft                                                                                | 0,364                  | 0,382                   | 0,395                       | 0,352                      |
| onderste helft                                                                                | 0,381                  | 0,353                   | 0,381                       | 0,409                      |
| <b>Vochtgehalte (%), n=2</b>                                                                  |                        |                         |                             |                            |
| bovenste helft                                                                                | 33,1 ±1,0              | 32,5 ±0,1               | 38,7 ±0,6                   | 33,7 ±20,1*                |
| onderste helft                                                                                | 32,9 ±0,9              | 31,1 ±0,6               | 37,0 ±0,01                  | 42,4 ±8,7*                 |
| <b>Massa droge grond (kg)</b>                                                                 |                        |                         |                             |                            |
| bovenste helft                                                                                | 0,273                  | 0,288                   | 0,285                       | 0,263                      |
| onderste helft                                                                                | 0,286                  | 0,270                   | 0,278                       | 0,288                      |
| <b>Bulkdichtheid (kg/L)</b>                                                                   |                        |                         |                             |                            |
| bovenste helft                                                                                | 1,254                  | 1,322                   | 1,308                       | 1,208                      |
| onderste helft                                                                                | 1,315                  | 1,237                   | 1,277                       | 1,320                      |
| <b>Volume water (L)</b>                                                                       |                        |                         |                             |                            |
| bovenste helft                                                                                | 0,090                  | 0,094                   | 0,110                       | 0,089                      |
| onderste helft                                                                                | 0,094                  | 0,084                   | 0,103                       | 0,122                      |
| <b>Porievolume (L)</b>                                                                        | 0,203                  | 0,211                   | 0,213                       | 0,206                      |
| <b>Percolaat (L)</b>                                                                          |                        |                         |                             |                            |
| volume 1                                                                                      | 0,309                  | 0,293                   | 0,309                       | 0,262                      |
| volume 2                                                                                      | 0,260                  | 0,255                   | 0,276                       | 0,257                      |
| <b>Totaal debiet (L)</b>                                                                      | 0,569                  | 0,548                   | 0,585                       | 0,519                      |
| <b>Aantal porievolumes<br/>gepercoleerd (-)</b>                                               | 2,80                   | 2,60                    | 2,74                        | 2,52                       |

\*\* De spreiding in de vochtgehalten van deze waterverzadigde tarragrond is waarschijnlijk groot, omdat het lastig is om een homogeen monster te nemen van waterverzadigde grond.



---

Alterra Wageningen UR  
Postbus 47  
6700 AA Wageningen  
T 0317 48 07 00  
[www.wageningenUR.nl/alterra](http://www.wageningenUR.nl/alterra)

Alterra-rapport 2523  
ISSN 1566-7197



---

Alterra Wageningen UR is hét kennisinstituut voor de groene leefomgeving en bundelt een grote hoeveelheid expertise op het gebied van de groene ruimte en het duurzaam maatschappelijk gebruik ervan: kennis van water, natuur, bos, milieu, bodem, landschap, klimaat, landgebruik, recreatie etc.

De missie van Wageningen UR (University & Research centre) is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen 9 gespecialiseerde onderzoeksinstituten van stichting DLO en Wageningen University hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.000 medewerkers en 9.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

---

To explore  
the potential  
of nature to  
improve the  
quality of life



Alterra Wageningen UR  
Postbus 47  
6700 AA Wageningen  
T 317 48 07 00  
[www.wageningenUR.nl/alterra](http://www.wageningenUR.nl/alterra)

Alterra-rapport 2523  
ISSN 1566-7197

Alterra Wageningen UR is hét kennisinstituut voor de groene leefomgeving en bundelt een grote hoeveelheid expertise op het gebied van de groene ruimte en het duurzaam maatschappelijk gebruik ervan: kennis van water, natuur, bos, milieu, bodem, landschap, klimaat, landgebruik, recreatie etc.

De missie van Wageningen UR (University & Research centre) is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen 9 gespecialiseerde onderzoeksinstituten van stichting DLO en Wageningen University hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 6.000 medewerkers en 9.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

