

# Organische stof: normering van meetmethoden dringende noodzaak

IR. J. VAN DEN BERG, MILIEULABORATORIUM ALCONTROL BV

Het toepassen van verschillende bepalingmethoden voor organische stof kunnen leiden tot verschillende conclusies bij de classificering van waterbodems. In Nederland wordt voor de omrekening van organisch koolstof naar organische stof een factor 1,724 gehanteerd. De herkomst van deze factor is echter niet bekend. In dit onderzoek is in opdracht van Stowa, na inventarisatie van bestaande bepalingmethoden, onderzoek gedaan naar de correlatiefactor tussen gloeiverlies en organische koolstof (elementair-koolstofanalyse). De waarde 1,724 blijkt een onderschatting.

Verder blijkt, dat de correlatiefactor geen constante is, maar afhankelijk van het zoutgehalte van de waterbodem. De oorzaak hiervan ligt in de gloeiverliesmethode die een vals positieve storing ondervindt bij hogere zoutgehalten. Deze feiten maken de huidige classificering van waterbodems tot een uiterst risicovolle zaak. Standaardisatie van de bepalingmethode voor organische stof is derhalve dringende gewenst.

Bij de toetsing van waterbodems in het kader van de Wet bodembescherming speelt organische stof een belangrijke rol. Het gehalte aan organische stof wordt, samen met het percentage lutum, gebruikt voor correctie van de concentraties aan verontreinigingen. Uiteindelijk worden deze gecorrigeerde gehalten getoetst aan streef- en interventiewaarden.

De correctie van de gemeten concentraties berust op het feit dat organische stof een adsorberende werking heeft op een groot aantal verbindingen, waardoor deze (al of niet tijdelijk) niet meer beschikbaar zijn voor de omgeving. De gecorrigeerde concentraties aan verontreinigingen zijn altijd lager dan de gemeten concentraties. Het is evident dat, vanwege het adsorptie-effect, goede bepalingmethoden voor organische stof en lutum essentieel zijn. Storingen en verschillen in methoden kunnen leiden tot grote financiële consequenties bij de classificering van waterbodems.

Ondanks het adsorptie-effect is zeer weinig bekend over de exacte hoedanigheid van organische stof. Vanwege dit feit en de vele

mogelijke storingen bij de methoden is met name de eenduidigheid van de bepaling, het ongevoelig zijn voor storingen en het 'weten wat je meet' van groot belang.

Voor de bepaling van lutum is NEN 5753,

'Bodem. Bepaling van lutumgehalte en korrelgrootte van grondmonsters met behulp van zeef en pipet', in opdracht van de STOWA, in 1991 gevalideerd. Voor de bepaling van organische stof bestaan thans verschillende toegestane methoden. Dit feit biedt de gelegenheid voor elke waterbodem die methode te kiezen die leidt tot het hoogste gehalte aan organische stof en daarmee tot lagere graad van verontreiniging van de waterbodem.

Tot de genormeerde methoden behoren NEN 6620 (gloeiverlies 600°C) en NEN 5756 (elementair-koolstof- of TOC-analyse). Daarnaast wordt de natte oxidatie met dichromaat/zwavelzuur ('IB-methode') uitgevoerd. Met de laatste twee methoden wordt het gehalte aan organisch koolstof bepaald, dat met behulp van een factor wordt omgerekend

Tabel 1. Kenmerken van bepalingmethoden voor organische stof.

	elementair analyse	NO/Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	NO/Cr <sup>3+</sup>	GV(600)
meting van detectie op	OC gevormd CO <sub>2</sub>	OC overmaat Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (titratie)	OC gevormde Cr <sup>3+</sup> (spectrometrie)	OS massaverlies
monstervoorbehandeling	1. drogen 2. malen 3. reactie met zuur en drogen of: separate meting anorg.C	1. drogen 2. malen	1. drogen 2. malen	drogen 105 °C
monsterhoeveelheid meetbereik	100 - 800 mg 0 - 12 %OC	100 mg - 1 g 0 - 15 %OC	100 mg - 1 g 0 - 15 %OC	5 - 20 g 0 - 100 %OC
mogelijke storingen bij bepaling correctiemogelijkheden op storingen correctie door	1 redelijk	3,4 slecht	4 slecht	1,2,4 slecht
	bepaling anorg. koolstof	toepassen emp. factoren	toepassen emp. factoren	toepassen emp. factoren
indicatie rendement bepaling	100%	85-100%	85-100%	100%
reproduceerbaarheid	00	00	00	0
herhaalbaarheid <sup>3)</sup>	000	0000	n.b.	00
onjuistheid bepaling <sup>4)</sup>	0	000	00	00
moeilijkheid uitvoering	00	000	000	0
investering apparatuur (Fl.)	95.000	25.000	35.000	20.000
prijs bepaling Fl. <sup>5)</sup>	70	35	35	20
bewerkelijkheid	00	000	000	0
uitvoeringstijd bepaling	00	00	00	0
veiligheidsrisico uitvoering	00	000	000	0

**Verklaring der gebruikte tekens:**

- n.b.: niet bekend;
- NO/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>: dichromaatmethode, titratie;
- NO/Cr<sup>3+</sup>: dichromaatmethode, spectrometrie;
- GV(600): gloeiverlies 600 °C;

**Storingen:**

- 1: anorganisch koolstof (carbonaten);
- 2: structuurgebonden water, bijv. lutumgebonden water;
- 3: zouten (chloride);
- 4: anorganische verbindingen (bijv. Fe<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup>).

**Opmerkingen:**

- 0: hoe meer bolletjes, des te meer het betreffende kenmerk tot uiting komt.
- 1): op basis van de hoogste monsterhoeveelheid.
- 2): reproduceerbaarheid: op basis van schatting (meer bolletjes: minder goede reproduceerbaarheid).
- 3): herhaalbaarheid: op basis van jaarrapport ISE 1994 (meer bolletjes: minder goede herhaalbaarheid).
- 4): correcties ingecalculeerd, bedoeld is de mogelijke onjuistheid.
- 5): het betreft hier een gemiddelde prijs.



naar organische stof. Algemeen is aangenomen dat organische stof voor 58 procent uit koolstof bestaat. De omrekeningsfactor van koolstof naar organische stof bedraagt dan 1,724. De herkomst van deze factor is niet bekend. In de literatuur is terug te vinden dat hij stamt uit onderzoek, uitgevoerd in 1826(!), waarbij koolstof-gehalten zijn gemeten in organische verbindingen die met behulp van loog uit bodem zijn geëxtraheerd. Er is niets bekend omtrent de uitvoering van het onderzoek. Uit internationaal uitgevoerd onderzoek aan verschillende typen bodem worden factoren gemeld die liggen tussen 1,8 en 2,4 [1,2]. De factor 1,724 lijkt derhalve arbitrair en veelal een onderschatting.

Het gebruik van verschillende methoden, en niet in de laatste plaats het hanteren van verschillende omrekeningsfactoren, kan grote consequenties hebben voor de gemeten gehalten aan organische stof. In opdracht van de STOWA, en in intensieve samenwerking met de begeleidingscommissie, is door ALcontrol onderzoek verricht naar bepaling-methoden voor organische stof in waterbodems. Het uiteindelijke doel daarbij was om te komen tot een correlatiefactor tussen organisch koolstof en gloeiverlies, eventueel in afhankelijkheid van de waterbodemmatrix.

### Inventarisatie van bepaling-methoden

De drie genoemde methoden voor de bepaling van organische stof zijn gebaseerd op verschillende meetgrootheden. Bij de gloeiverliesmethode wordt het massaverlies tijdens het gloeien bij 600°C toegeschreven aan organische stof. Storing kan optreden door verbindingen die bij 600°C ontwijken of reageren, waardoor eveneens massaverlies ontstaat. Door toepassing van correctiefactoren wordt getracht voor een aantal storingen te corrigeren, bijvoorbeeld lutumgebonden water, ijzer en zouten.

De elementair-koolstofanalyse meet de hoeveelheid gevormde CO<sub>2</sub>, tijdens verbranding van het monster bij hoge temperatuur (meer dan 900°C). Bij deze temperaturen ontwijkt echter ook anorganisch koolstof, aanwezig in de vorm van CaCO<sub>3</sub>, als CO<sub>2</sub>. Hiervoor moet worden gecorrigeerd, hetzij door het anorganisch-koolstofgehalte te meten en dit van het totaal-koolstofgehalte af te trekken (indirecte methode), hetzij door vooraf aan de meting anorganisch koolstof te verwijderen m.b.v. zuur (directe methode). De elementair-koolstofanalyse is eenduidig, omdat alleen koolstof (als CO<sub>2</sub>) gemeten wordt. Storingen treden niet op.

Bij de IB-methode wordt de organische stof afgebroken met behulp van een overmaat aan sterke oxidator, in dit geval kalium-dichromaat en zwavelzuur. Na de oxidatiestap

	gloeiverlies (600°C)	TOC	zout	lutum
uitvoering	NEN 6620, gloeien tot constante massa.	afgeleid van NEN 5756 door gebruik van gec. fosforzuur i.p.v. 4N zoutzuur. Verbranding bij 1300°C. Correctie op anorg. C door separate meting.	bepaling Cl <sup>-</sup> conform NEN 6651, gehalte omgerekend naar g NaCl/l.	NEN 5753.
rel. herhaalbaarheid	10-15% bij nivo <2 gew.-% 6% bij nivo 7 gew.-% 3% bij nivo >10 gew.-%	1-3% bij nivo 5 gew.-% 8% bij nivo 1 gew.-%		
rel. reproduceerbaarheid	10% bij nivo 3,9 gew.-% 4,5% bij nivo 8,4 gew.-%	3,3% bij nivo 8 gew.-%		
aantoonbaarheidsgrens	0,4 gew.-%	0,16%		

Tabel 2. Uitvoering en binnen-labkenmerken van gloeiverlies en elementair analyse.

wordt de overmaat aan dichromaat met behulp van Mohr's zout getitreerd. Storingen kunnen optreden door verbindingen die eveneens door dichromaat worden geoxideerd of met dichromaat reageren.

Bij een modificatie van deze methode wordt niet de resterende hoeveelheid dichromaat gemeten, maar de hoeveelheid gevormd Cr<sup>3+</sup>, die bij de oxidatie ontstaat. Deze meting geschiedt spectrometrisch.

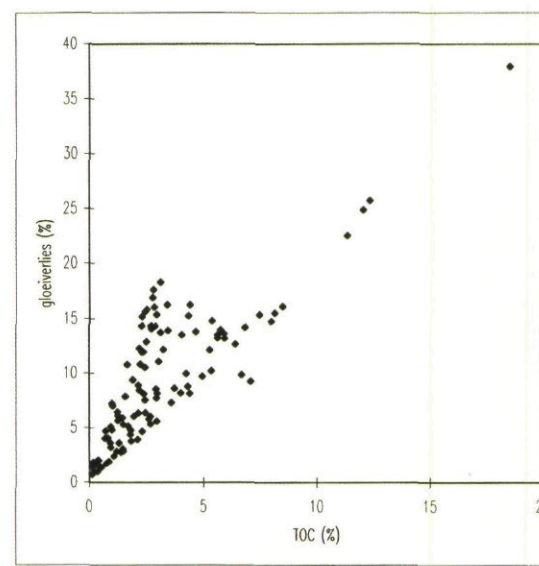
Tabel 1 bevat voor de methoden voor de bepaling van organische stof een aantal kenmerken.

### De correlatiefactor tussen gloeiverlies en organisch C

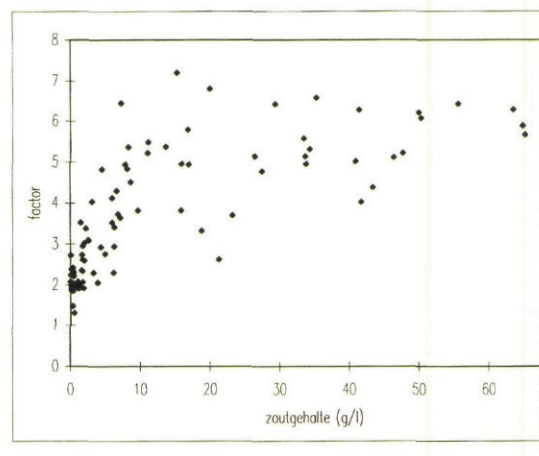
Van 113 waterbodems, van verschillende matrix en afkomstig uit geheel Nederland, is het gloeiverlies bij 600°C en het gehalte aan TOC bepaald. De hierbij toegepaste analysemethoden en geldende prestatiekenmerken zijn weergegeven in tabel 2. Vooraf aan de metingen zijn alle waterbodems gedroogd bij 105°C en gemalen tot een deeltjesgrootte van maximaal 250 µm.

Van de waterbodems met een gloeiverlies hoger dan twee procent is de factor gloeiverlies/TOC berekend. Afb.1 toont het gloeiverlies als functie van het TOC. De factor blijkt geen constante te zijn - in dat geval zou de grafiek bij benadering een rechte moeten tonen - maar alle waarden te kunnen hebben tussen 1,8 en 6. Uitzondering op deze regel vormen veenbodems, waarvoor factoren worden gevonden tussen 1,3 en 1,77.

Onderzocht is of er een relatie bestaat tussen enerzijds de correlatiefactor en anderzijds het gehalte aan lutum, anorganisch koolstof of zout. Daartoe is van alle waterbodems het percentage lutum bepaald en het gehalte aan zout in het zich boven de waterbodem bevindende water. In het kader van dit onderzoek wordt onder zout NaCl verstaan, gemeten als Cl<sup>-</sup>, en



Afb. 1. Gloeiverlies vs. TOC voor 113 waterbodems.



Afb. 2. De correlatiefactor gloeiverlies/TOC vs. het zoutgehalte (g/l).

uitgedrukt als gNaCl/l. De zoutgehalten van de waterbodems varieerden van enkele tientallen mg/l (zoete bodem) tot circa 30 g/l (zoute bodem).

Uit de vergelijking volgt dat er geen rela-

monster	inzet	additie	additie	additie	additie	gloeiverlies	toename	resterend
	monster	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	(600 °C)	gloeiverlies	anorg. C
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(factor)	na gloeien
gemalen schelpen	15,72	-	-	-	-	2,37	1	-
	10,09	9,93	-	-	-	3,27	1,4	-
	10,33	-	3,21	-	-	4,07	1,7	-
	7,32	2,83	1,00	-	-	6,28	2,6	-
	7,69	3,47	2,35	-	-	13,26	5,6	-
amorf calciumcarbonaat	15,10	-	-	-	-	0,88	1	-
	4,64	-	1,47	-	-	4,09	4,6	-
	3,17	-	1,63	-	-	3,47	3,9	-
	3,22	5,21	1,69	-	-	14,91	16,9	-
Noordzee 6 (zand)*	9,39	-	-	-	-	3,09	1	0,834
	9,20	3,07	-	-	-	2,72	0,88	0,646
	8,84	-	-	2,98	-	2,71	0,88	0,611
	8,40	1,95	-	2,23	-	2,86	0,93	0,807
	8,35	-	-	-	3,10	3,23	1,05	0,569
	8,23	-	1,65	2,50	-	3,65	1,18	0,637
	9,00	-	2,52	-	-	3,89	1,26	0,599
	8,21	1,74	1,44	-	-	6,21	2,01	0,017
7,69	-	1,83	-	1,93	6,63	2,15	0,002	

\*: Gehalte aan anorg. C in het oorspronkelijk monster: 1,129 %.

Tabel 3a. Effect van additie van zouten op het gloeiverlies.

Tabel 3b. Invloed van zouten op het gloeiverlies van monsters.

	gehalte zout	inweeg monster (gedroogd)	additie MgSO <sub>4</sub>	additie NaCl	gloeiverliesoorspronkelijk	gloeiverlies	
						g/l	(g)
Sectie 1	Voorhaven Snelle Sluis	0,25	10,00	-	0,38	15,33	13,97
	Haven Sliedrecht 1	0,28	10,00	-	0,38	6,75	5,60
	Haven Sliedrecht 1	0,28	10,00	-	0,75	6,28	5,60
	Nesserdijk R'dam	0,48	10,00	-	0,38	2,15	2,40
	Gantelhaven R'dam	0,42	10,00	-	0,38	23,15	22,53
Sectie 2	Oude Maas 2	5,03	9,40	1,38	-	7,22	5,92
	Werf Wilton-Feijenoord 1	0,28	14,62	1,81	-	4,53	2,73
	Nieuwe Waterweg 1	15,39	14,11	1,90	-	6,87	5,10
	Haven Walsoorden 2	13,74	8,80	2,46	-	13,56	8,42
	West-Friesland 8	0,36	10,97	2,08	-	6,97	3,78
Sectie 3	West-Friesland 5	0,43	8,25	1,22	2,60	11,39	4,67
	Nieuwe Waterweg 2	14,01	8,02	1,02	2,72	11,35	6,11
	Parkkade R'dam	2,28	6,71	1,13	2,96	13,71	8,15
	Leuvenhaven R'dam	0,82	8,60	1,11	3,14	20,93	14,19
	Loswal Rozenburg 2	3,26	10,39	1,21	2,72	14,05	8,10
Sectie 4	Voorhaven Snelle Sluis	0,25	8,68	1,11	2,48	20,16	13,97
	Haven Westergoot	0,22	9,39	1,42	3,44	20,13	13,51
	Nesserdijk R'dam	0,48	10,00	-	0,38	2,15	2,40
	Nesserdijk R'dam	0,48	8,84	1,20	2,57	10,52	2,40
	Haven Drimmelen	2,35	9,57	3,41	-	11,45	4,78
Sectie 5	Haven Drimmelen	2,35	9,42	0,55	-	6,94	4,78
	Werf Wilton-Feijenoord 4	2,32	12,16	1,75	-	9,03	6,35
	Werf Wilton-Feijenoord 4	2,32	7,98	1,12	3,34	10,28	6,35
	Haven Drimmelen, gegloeid	2,35	13,14	1,54	-	2,36	0,00
	Loswal Rozenburg, gegloeid	2,35	12,18	1,72	-	3,00	0,00

tie is tussen de correlatiefactor en de gehalten aan lutum of anorganisch koolstof. Wel is er een relatie tussen de factor en het gehalte aan zout (afbeelding 2). Toename van het zoutgehalte heeft een toename van de factor gloeiverlies/TOC tot gevolg.

Deze toename kan worden veroorzaakt door vals positieve storing bij het gloeiverlies of vals negatieve storing bij de TOC-bepaling. Deze laatste wordt niet waarschijnlijk geacht, gezien het feit dat de verbranding bij de TOC-bepaling bij zeer hoge temperatuur plaatsvindt (1300 °C). Vals positieve storing bij de gloeiverlies-bepaling kan worden veroorzaakt door het verdampen van zouten bij de gloeitemperatuur en het ontwijken van anorganisch koolstof onder invloed van de aanwezige zouten.

### Het effect van zouten op het gloeiverlies

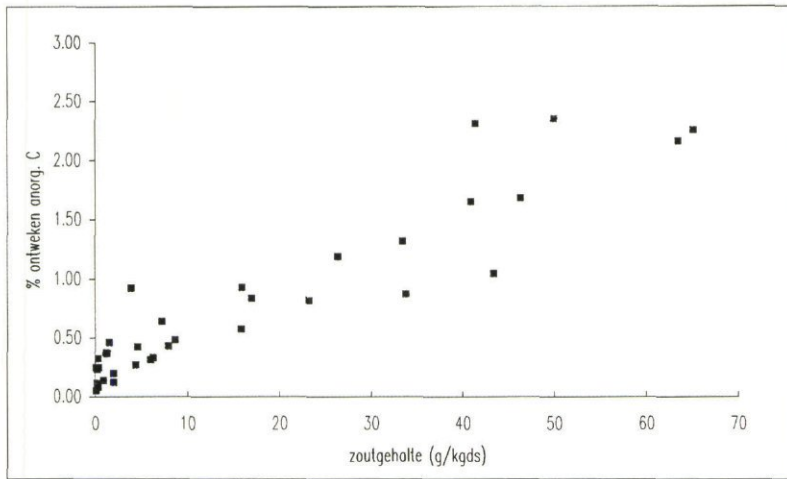
Het verdampen van zouten bij de gloeitemperatuur is onderzocht door van zouten, aanwezig in zeewater, het gloeiverlies te bepalen, na droging bij 105 °C. Onderzocht zijn: commercieel verkrijgbaar zeezout, NaCl, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en KCl. De gloeiverliezen varieerden tussen < 0,05 procent en 0,80 procent; deze kunnen derhalve niet de oorzaak zijn van de toename van het gloeiverlies.

De tweede mogelijkheid is onderzocht door van een aantal waterbodems, met behulp van de koolstofanalyser, het gehalte aan anorganisch koolstof te bepalen dat resteert in het gegloeide materiaal en dit steeds te vergelijken met het gehalte in het oorspronkelijke monster. In alle gevallen was het gehalte aan anorganisch koolstof na gloeien lager dan het oorspronkelijke. De afname varieerde van 0 à 20 procent van de anorganische koolstof in zoete bodems tot 60 à 100 procent in zoute bodems. In afbeelding 3 is de hoeveelheid anorganisch koolstof, die tijdens het gloeien is ontweken, uitgezet tegen het zoutgehalte. De mate van ontwijken blijkt afhankelijk van het zoutgehalte in de waterbodem, hetgeen in overeenstemming is met het toenemen van de factor bij hogere zoutgehalten.

De vraag is, wat het mechanisme is van de invloed van zouten op de ontwijking van anorganisch koolstof. Hiervoor zijn twee mogelijkheden:

- Zouten kunnen invloed hebben op de kristalstructuur van CaCO<sub>3</sub>, waardoor het CaCO<sub>3</sub> in zoutere matrices een ander gedrag vertoont bij hoge temperatuur dan het CaCO<sub>3</sub> in zoetere matrices.
- Zouten kunnen, binnen de kristalstructuur, invloed hebben op het gedrag van CaCO<sub>3</sub> tijdens het gloeien, zodanig dat CaCO<sub>3</sub> bij lagere temperatuur ontleedt.





Afb. 3 Hoeveelheid tijdens gloeien ontweken anorganisch koolstof, uitgedrukt in gew.-% van de droge stof.

Om mogelijkheid 1 te onderzoeken is op drie waterbodems, met zoutgehalten van respectievelijk 1,1g/l (zoet), 7,3 g/l (brak) en 28,3 g/l (zout) en een voldoende hoog gehalte aan CaCO<sub>3</sub>, door het Laboratorium voor Kristallografie van de Universiteit van Amsterdam door middel van röntgendiffractometrie onderzoek gedaan naar de kristalstructuur van het aanwezige CaCO<sub>3</sub>. Aangetoond is dat er geen verschil bestaat in de morfologie van het CaCO<sub>3</sub>; vrijwel alle CaCO<sub>3</sub> bestaat uit calciet, terwijl daarnaast slechts sporen zijn aangetroffen van aragoniet (CaCO<sub>3</sub>) en dolomiet (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). In het zoute monster is verder een spoor aangetroffen van calciet, waarin een klein deel van het calcium is vervangen door magnesium of ijzer.

De invloed van zouten op het gedrag van CaCO<sub>3</sub> tijdens het gloeien is onderzocht door additie van verschillende zouten aan respectievelijk poedervormig CaCO<sub>3</sub>, gemalen schelpen en aan monsters van zoete en brakke waterbodems. Voor additie zijn alle zouten gedroogd bij 105°C. Na additie zijn de mengsels steeds grondig gemengd.

Van deze mengsels is het gloeiverlies bepaald en vergeleken met het oorspronkelijke gloeiverlies. De tabellen 3a en 3b tonen resultaten van de gloeiverliezen zonder en met additie van zouten. Van een aantal waterbodems is tevens, op het gegloeide monstermateriaal, het resterend gehalte aan anorganisch koolstof bepaald. Alle gemeten gehalten zijn gecorrigeerd voor de zoutadditie en hebben betrekking op het pure monstermateriaal.

Bij additie van Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, KCl of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl is er vrijwel geen effect op het gloeiverlies waargenomen. Additie van MgSO<sub>4</sub> alleen of van MgSO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gaf een licht verhogend effect; de additie van MgSO<sub>4</sub> in combinatie met NaCl of KCl vertoonde een duidelijk

verhogend effect in het gloeiverlies. Blijkbaar wordt het effect veroorzaakt door Mg<sup>2+</sup>-ionen, waarbij de aanwezigheid van Cl-ionen een versterkende werking heeft.

De na gloeien resterende gehalten aan anorganisch koolstof, die lager zijn dan de oorspronkelijke gehalten, tonen aan dat de ontwijking hiervan oorzaak is voor de toename van het gloeiverlies.

### Het effect van zout water op het gloeiverlies

Uit bovenstaand onderzoek blijkt dat zouten, aanwezig in zeewater, een vals positieve bijdrage veroorzaken aan het gloeiverlies. De oorzaak ligt in het feit dat, onder invloed van de zouten, een deel van het aanwezige CaCO<sub>3</sub> ontleedt, waarbij CO<sub>2</sub> ontwijkt en extra massa-verlies optreedt.

De zouten in de waterbodem zijn afkomstig uit het zich erboven bevindende water.

Tijdens de bemonstering wordt een hoeveelheid water in het monster meegenomen. In het laboratorium wordt het monster, inclusief water, gehomogeniseerd. Vervolgens wordt een deelmonster genomen en gedroogd bij 105°C voor de bepaling van de droge stof. Dit gedroogde materiaal wordt gebruikt voor de meting van het gloeiverlies.

Om dit proces en het effect van zout water op het gloeiverlies na te bootsen, is aan een aantal zoete gedroogde waterbodems een hoeveelheid kunstmatig zeewater toegevoegd. Ten behoeve van het onderzoek is voor zeewater uitgegaan van een oplossing van 30 g/l NaCl en 4 g/l MgSO<sub>4</sub>, hetgeen bij benadering overeenkomt met Noordzeewater. Per gram gedroogde waterbodem is steeds 4,0 ml 'zeewater' toegevoegd.

Deze mengsels zijn drie dagen weggezet bij 10°C, vervolgens gedroogd bij 105°C en gemalen. Van dit materiaal is het gloeiverlies bepaald, zie tabel 4. Van vier monsters is van het gegloeide materiaal het resterende gehalte aan anorganisch koolstof gemeten. Alle waarden voor gloeiverlies en anorganisch koolstof zijn gecorrigeerd voor de toevoeging van zout en betreffen het pure monstermateriaal. In alle gevallen nam, door de toevoeging van het 'zeewater', het gloeiverlies toe. Bij de vier betreffende waterbodems nam het na gloeien resterende gehalte aan anorganisch koolstof af. Het eerder gevonden beeld is daarmee bevestigd.

Om het effect van de hoeveelheid zout op het gloeiverlies te onderzoeken is aan vier deelmonsters van één zoete waterbodem een oplopend volume zout water toegevoegd. Elk mengsel is gedurende drie dagen weggezet bij 10°C, gedroogd bij 105°C en gemalen. Van dit

Tabel 4. Effect van additie van zouten op het gloeiverlies van enkele waterbodemmonsters.

	massa monster	additie zeewater	netto additie NaCl	netto additie MgSO <sub>4</sub>	gloeiverlies (%)	oorspr. gloeiverlies (%)	resterend anorg. C na gloeien (%)	oorspr. anorg. C monster (%)	eigenzout gehalte monster (g/kgds)
West-Friesland 8	6,82	27,3	0,82	0,11	7,92	3,78	0,158	0,950	0,23
Voorhaven snelle Sluis	8,16	32,6	0,98	0,13	16,79	13,97	0,018	1,424	0,36
West-Friesland 3	7,68	30,7	0,92	0,12	11,07	5,80	n.g.	1,494	0,45
Wijnhaven R'dam	7,24	29,0	0,87	0,12	21,53	15,52	n.g.	1,391	1,34
Westerkade R'dam	8,05	32,2	0,97	0,13	13,91	9,95	0,009	1,408	1,75
Werf Wilton-Feijenoord 4	8,96	35,8	1,08	0,14	9,15	6,35	n.g.	0,858	1,81
Veerstoep Rozenburg	8,71	34,9	1,05	0,14	9,64	6,06	0,189	1,441	2,65
Nieuwe Waterweg 1	7,26	29,0	0,87	0,12	7,30	5,10	n.g.	1,319	8,33
gemalen schelpen	13,52	54,1	1,62	0,22	4,29	2,37	n.g.	n.g.	n.g.

Het kunstmatige zeewater bevat 30 g NaCl en 4 g MgSO<sub>4</sub> per liter.

Per g monster 4 ml kunstmatig zeewater. n.g.: niet gemeten.



	massa monster	toevoeging zoutoplossing	netto additie NaCl	netto additie MgSO <sub>4</sub>	gloeiverlies	resterend anorg. C na gloeien
	(g)	(ml)	(g)	(g)	(%)	(%)
Volkerrak (oorspronkelijk)	-	-	-	-	1,80	0,798
Volkerrak	10,00	2,0	0,18	0,02	3,04	0,342
Volkerrak	10,00	5,0	0,45	0,06	3,23	0,230
Volkerrak	10,00	10,0	0,90	0,12	3,33	0,145
Volkerrak	10,00	20,0	1,80	0,24	3,91	0,041

De zoutoplossing bevat 90 g NaCl en 12 g MgSO<sub>4</sub> per liter.  
Oorspronkelijk zoutgehalte van het monster: 0,98 g/l (0,38 g/kgds).

Tabel 5. Onderzoek naar het effect van de hoeveelheid zout op het gloeiverlies.

materiaal is het gloeiverlies en het na gloeien resterende gehalte aan anorganisch koolstof gemeten, zie tabel 5. Duidelijk is dat de toename van het zoutgehalte leidt tot toename van het gloeiverlies en derhalve tot een hogere factor. Dit wordt veroorzaakt door het ontwijken van anorganisch koolstof.

### De correlatiefactor tussen gloeiverlies en organisch C

Het is mogelijk een correlatiefactor te bepalen voor zoete waterbodems (zoutgehalte lager dan 2 g/l). Uitgaande van dit criterium en het criterium dat het gloeiverlies ligt tussen twee en 50 procent, resteren 38 van de 113 monsters. Hiervoor liggen de correlatiefactoren tussen 1,77 en 2,73. Lineaire regressie tussen het gloeiverlies en het TOC geeft een factor van 1,97 met een regressiecoëfficiënt van 0,980. De relatieve standaardafwijking in de factor bedraagt 10,1 procent.

Zoute waterbodems vertonen factoren die hoger zijn dan de gemiddelde 1,97. In sommige gevallen bedraagt de factor zelfs circa 6. De oorzaak voor de storing is het zouteffect, dat zorgt voor vals positief bij het gloeiverlies.

Het zoutgehalte in waterbodemmonsters is afhankelijk van het zoutgehalte in het bovenstaande water, maar is eveneens afhankelijk van de hoeveelheid zout water die in het waterbodemmonster is meegenomen. Dit laatste houdt in dat bij twee monsters van een waterbodem het monster met de grootste hoeveelheid water (het laagste droge-stofpercentage) de grootste vals positieve storing zal ondervinden bij het gloeiverlies.

Naar verwachting zal het zouteffect niet of slechts in zeer geringe mate optreden bij zoute veenbodems: vanwege de zuurgraad van deze bodems is het gehalte aan anorganisch koolstof zeer laag.

Zoete veenbodems vertonen factoren, lager dan 1,97. De reden hiervoor is waar-

schijnlijk dat de organische stof in deze bodem relatief meer koolstof bevat dan organische stof in andere bodems.

### Discussie en conclusies

De huidige factor 1,724, die wordt toegepast voor de omrekening van organisch koolstof naar organische stof, is arbitrair en te laag. Uit onderzoek aan zoete waterbodems volgt met behulp van lineaire regressie een factor van 1,97. De consequentie bij het hantieren van deze hogere factor is dat organische-stofpercentages, die zijn bepaald door meting van organisch koolstof (elementair-koolstofanalyse of oxidatie met behulp van dichromaat) en toepassing van de factor, circa 14 procent (relatief) hoger uitkomen. De verontreinigingsgraad van de betreffende waterbodems wordt dan, na correctie van de gemeten concentraties, minder hoog.

Door de aanwezigheid van zouten in waterbodem ondervindt het gloeiverlies een vals positieve bijdrage. Dit effect treedt op bij zoutgehalten in het water vanaf 2 g/l. Naarmate de hoeveelheid zout hoger wordt, wordt de vals positieve bijdrage eveneens hoger. De hoeveelheid zout in een waterbodemmonster is afhankelijk van het zoutgehalte in het water, maar ook van de hoeveelheid meegenomen water bij de bemonstering. Daarmee heeft de werkwijze bij de bemonstering in brakke of zoute wateren indirect grote invloed op het resultaat van het gloeiverlies. Dit fenomeen maakt het gloeiverlies, als maat voor de organische stof, bij dergelijke monsters tot een uitermate risicovolle methode, met name wanneer het zoutgehalte in het water boven de waterbodem niet bekend is.

Door het zouteffect bij het gloeiverlies worden voor brakke en zoute waterbodems voor de gehalten aan organische stof te hoge waarden genomen. Dit kan voor zoute bodems oplopen tot een factor drie. Door de correctie

van gemeten concentraties aan verontreinigingen worden waterbodems vervolgens als minder verontreinigd geclassificeerd dan dat deze in realiteit zijn. Met name treedt dit op voor organische verbindingen: PAK's, chloorbestrijdingsmiddelen/PCB's, chloorfenolen en minerale olie. Bij deze verbindingen is de referentiewaarde evenredig aan het percentage organische stof.

Bij de elementair-koolstofanalyse treden genoemde problemen niet op. Deze bepaling meet koolstof, als CO<sub>2</sub>, en is eenduidig en vrij van storingen.

### Hoe nu verder?

De onderzoeksresultaten tonen aan dat standaardisatie van de bepaling van organische stof dringende noodzaak is. Gezien het feit dat zeer weinig bekend is over de hoe-danigheid van organische stof, is het vereist voor de classificering van waterbodems uit te gaan van direct meetbare grootheden, met name de elementair-koolstofanalyse of het gloeiverlies.

De huidige classificering is gebaseerd op een arbitraire en te lage omrekeningsfactor, die leidt tot te lage gehalten aan organische stof, en derhalve voor zoete bodems tot een te hoge graad van verontreiniging. Het gebruik van het gloeiverlies als maat voor de organische stof leidt daarentegen voor brakke en zoute bodems tot een soms forse onderschatting van de verontreinigingsgraad.

Uit de resultaten blijkt dat alleen de elementair-koolstofanalyse algemeen toepasbaar is voor de bepaling van organische stof. De omrekeningsfactor van organisch kool naar organische stof bedraagt 1,97.

De gloeiverliesmethode is alleen toepasbaar voor zoete matrices (zoutgehalte < 2 g/l). In andere gevallen leidt het gloeiverlies tot onjuiste, te hoge percentages organische stof.

Voor veenmatrices blijkt de omrekeningsfactor te hoog te zijn. In deze gevallen (zowel zoete als zoute bodems) moet de gloeiverliesmethode worden toegepast. ■

### LITERATUUR

- (1) Craft, C.B., Seneca, E.D., Broome, S.W. (1991). Loss on ignition and Kjeldahl digestion for estimating organic carbon and total nitrogen in estuarine marsh soils: calibration with dry combustion. Estuarine, Vol. 14, No. 2, p. 175-9.
- (2) Metson, A.J., Blakemore, L.C., Rhoades, D.A. (1979). Methods for the determination of soil organic carbon: a review, and application to New Zealand soils. New Zealand J. of Sc., Vol. 22, p. 205-28.